

ÜBER DIE EXTRAKTION VON LIGNIN
AUS HOLZ MIT HILFE VON MISCHUNGEN AUS
ALKYLAMINEN UND WASSERDAMPF
UNTER DRUCK

von
REINER BEER

Erlangen 1985

1985 № 235



ÜBER DIE EXTRACTION VON LIGNIN
AUS HOLZ MIT HILFE VON NACHSCHÜBEN AUS
ALKALIEN UND WASSERSTOFF
UNTER DRUCK



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER DIE EXTRAKTION VON LIGNIN AUS HOLZ MIT HILFE VON MISCHUNGEN AUS ALKYLAMINEN UND WASSERDAMPF UNTER DRUCK

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt
von
REINER BEER

Erlangen 1985

UNTERSUCHUNG ÜBER DIE EXTRACTION VON LITHIUM
AUS MILCH MIT HILFE VON NACHWEISEN AUS
BRUNNENSPRITZEN UND VERGEGENSTÄNDEN
VON LITHIUM

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	22.1.1985
Tag der Promotion:	25.2.1985
Dekan:	Dipl.-Ing. G. Vetter
Berichterstatter:	Prof. Dr. S. Peter
	Prof. Dr. G. Emig

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Peter am Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Herrn Prof. Dr. S. Peter danke ich sehr für die wissenschaftliche Betreuung und die große Unterstützung, sowohl bei der Durchführung der Arbeit als auch bei ihrer schriftlichen Abfassung.

Für die unbürokratische Mithilfe bei der Lösung der bei den experimentellen Arbeiten aufgetretenen Problemen möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Werkstatt bedanken.

Viele anregende Diskussionen mit meinen Kollegen Herrn Tiegs und Herrn Pickel haben fruchtbare Denkanstöße in diese Arbeit eingebracht, wofür ich mich bei Ihnen bedanken möchte.

Last but not least wäre die Arbeit in dieser Form nicht ohne die tatkräftige Mithilfe des Sekretariats möglich gewesen, wobei ich Frau Märkl meinen besonderen Dank für ihr Engagement aussprechen möchte.

Erlangen, im Februar 1985

Reiner Beer

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Stoffliche Eigenschaften des Naturstoffes Holz	7
2.1 Aufbau der Cellulose	7
2.2 Hemicellulosen	8
2.3 Konstitution des Lignins	9
3. Analytische Untersuchung der Holzzusammensetzung	14
4. Auswahl des Extraktionsmittels	16
5. Thermodynamische Grundlagen der überkritischen Extraktion	19
5.1 Einkomponentensystem	19
5.2 Gemische mit zwei Komponenten	20
5.3 Phasenverhalten von ternären und quasiternären Systemen	22
6. Verwendete Substanzen	24
7. Beschreibung der Apparatur für die Phasengleichgewichtsmessung nach der statischen Methode	26
8. Meßmethode der Phasengleichgewichtsbestimmung	32
8.1 Messungen am System Methylamin-Wasser	32
8.2 Messungen am quasibinären System Methylaminlignin-Methylamin	35
8.3 Messungen am quasiternären System Methylaminlignin-Methylamin-Wasser	36
9. Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen	37
9.1 Das binäre System Methylamin-Wasser	37
9.2 Das quasibinäre System Methylaminlignin-Methylamin	42
9.3 Das quasiternäre System Methylaminlignin-Methylamin-Wasser	45

10.	Durchführung der diskontinuierlichen Extraktionsversuche von Fichtenholzspänen in einem Hochdruckgefäß	54
10.1	Beschreibung der Versuchsapparatur	54
10.2	Versuchsdurchführung	56
10.3	Versuchsauswertung	57
11.	Ergebnisse der Extraktionsversuche mit überkritischem Extraktionsmittel	59
11.1	Einfluß der Temperatur auf die Extraktion	59
11.2	Einfluß des Wassergehaltes im überkritischen Extraktionsmittel und der Holzfeuchte auf die Extraktion	62
11.3	Einfluß der Extraktionszeit	70
12.	Ergebnisse der Extraktionsversuche in flüssiger Phase	81
12.1	Verwendung eines 40 %igen Methylamin-Wasser-Gemisches als Extraktionsmittel	81
12.2	40 %iges Dimethylamin-Wasser-Gemisch als Extraktionsmittel	85
13.	Diskontinuierliche Extraktionsversuche mit unterkritischen gasförmigen Gemischen aus Methylamin und Wasser	88
14.	Halbkontinuierliche Extraktion von Fichtenholzspänen in einer Hochdruckströmungsapparatur	102
14.1	Beschreibung der Versuchsapparatur	102
14.2.1	Halbkontinuierliche Extraktion unter überkritischen Bedingungen	105
14.2.2	Halbkontinuierliche Extraktion mit gasförmigem unterkritischem Extraktionsmittel	109
15.	Der Einfluß von Zusatzchemikalien auf den Extraktionsprozeß von Fichtenholzspänen	110
16.	Charakterisierung des aus Fichtenholz extrahierten Methylaminlignins	113
17.	Fehlerbetrachtung	115
18.	Diskussion der Ergebnisse	117
19.	Literaturverzeichnis	124

Zusammenfassung

Die Eignung von Gemischen aus Alkylaminen und Wasser zum extraktiven Aufschluß von Fichtenholzspänen wurde untersucht. Dabei ergab sich, daß die primären und sekundären Alkylamine im Gemisch mit Wasser gute Extraktionsmittel für Lignin sind. Besonders geeignet sind die Methyl- und Äthylamine. Der extraktive Aufschluß des Holzes mit Hilfe von Alkylamin-Wasser Gemischen verläuft analog zu den bekannten alkalischen Aufschlüssen. Der optimale Temperaturbereich liegt wie bei den alkalischen Aufschlüssen zwischen 150 und 185 °C.

Um die Aufschlußbedingungen festzulegen, wurden die Phasengleichgewichte im binären System Methylamin-Wasser, im quasibinären System Methylaminlignin-Methylamin und im quasiternären System Methylaminlignin-Methylamin-Wasser im Druckbereich von 20 bis 100 bar und im Temperaturbereich von 150 bis 200 °C untersucht. Bei 180 °C liegt der kritische Druck im binären System Methylamin-Wasser bei 83 bar und 83 Gew % Methylamin. Der kritische Druck im quasibinären System Methylaminlignin-Methylamin liegt bei 180 ° bei 98 bar und 78 Gew % Methylamin.

Die Extraktion des Lignins mit Hilfe von Methylamin-Wasser Gemischen im überkritischen Gebiet verläuft formal nach einer Reaktion erster Ordnung. Nach einem ersten schnell verlaufenden Abschnitt geht der Aufschluß in einem zweiten langsameren Abschnitt vor sich. Beide Abschnitte folgen formal einer Reaktion erster Ordnung. Dieses Verhalten entspricht dem Verlauf des alkalischen Aufschlusses.

Die Extraktion mit einer flüssigen Lösung von 40 Gew % Methylamin in Wasser zeigt dasselbe Verhalten wie der extraktive Aufschluß im überkritischen Gebiet. Die aus den Versuchsergebnissen erhaltenen Aktivierungsenergien stimmen mit den Aktivierungsenergien beim alkalischen Aufschluß gut überein.

Der Übergang von der ersten schnell verlaufenden Phase des Aufschlusses in die zweite langsame Phase des Aufschlusses hängt vom Wassergehalt des Holzes ab. Mit wachsender Holzfeuchte tritt der Übergang in einem späteren Zeitpunkt bzw. einem niedrigeren Restligningehalt ein.

Weiterhin wurde die Extraktion von Lignin aus Holz mit Hilfe von gasförmigen unterkritischen Mischungen aus Me-

thylamin und Wasser untersucht. Dabei stellt sich heraus, daß in diesem Fall ein Übergang von der ersten schnell verlaufenden Phase des Aufschlusses zur zweiten langsamen Phase des Aufschlusses bis zu einem Restligningehalt von unter 2 Gew % nicht auftritt. Infolge dessen werden beim Aufschluß mit gasförmigen unterkritischen Gemischen von Methylamin und Wasser sehr gute Ergebnisse erzielt. Der Wasserdampfpartialdruck bei der Extraktion mit gasförmigen unterkritischen Extraktionsmitteln darf einen Mindestwert nicht unterschreiten, wenn eine Verkohlung der Cellulose vermieden werden soll.

Das aus dem Holz extrahierte Lignin liegt als eine Verbindung von Alkylaminen und den Phenylpropaneinheiten des Lignins vor. Dieses Methylaminlignin zeichnet sich durch eine hohe Wasserdampflichkeit aus. Durch Behandlung des Extraktes mit Natronlauge bei höheren Temperaturen kann ein Teil des gebundenen Alkylamins wieder freigesetzt werden. Bei der Extraktion in der überkritischen Gasphase fällt das Methylaminlignin in hohen Konzentrationen an, so daß auf aufwendige Anlagen zur Eindampfung von wäßrigen Kochlaugen verzichtet werden kann. Das Ligninextrakt ist frei von Schwefelverbindungen und kann daher als Rohstoff für die chemische Weiterverarbeitung verwendet werden.

Durch die Zugabe von Inhibitoren zum Extraktionsmittelgemisch aus Amin und Wasser kann die Ausbeute an α -Cellulose gesteigert werden. Dabei bleibt die Gesamtholzabnahme etwa konstant.

1. Einleitung

Holz ist einer der Naturstoffe, der von den Menschen seit den ältesten Zeiten genutzt wird. Sein komplexes pflanzliches Zellgewebe besteht aus den Hauptkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin und weiterhin aus Nebenprodukten wie Mineralstoffe, Zucker, Fette, Harze und Gerbstoffe. Die Einlagerungen des Lignins in die Zwischenräume der verschiedenen im Holzverband vorkommenden Zellarten und Zellverbände bezeichnet man als Verholzung. Durch die Ausfüllung eines Teiles der Poren des Zellgewebes mit Lignin wird die gegenseitige Verschiebbarkeit der Cellulosefaserchen herabgesetzt und dadurch Starrheit und Widerstandsfähigkeit gegen Druckbeanspruchung erreicht. Die Cellulose besteht aus Makromolekülen die nicht einheitlich sind. Es liegt eine polymerhomologe Reihe, deren Glieder sich durch ihre Polymerisationsgrade unterscheiden, vor.

Bei der Verwertung und Verarbeitung des Rohstoffes Holz sind drei Bereiche zu unterscheiden. Zum Ersten dient das Holz als Brennmaterial. Zum Zweiten wird das Holz auf dem Wege zum verkaufsfähigen Endprodukt chemisch nicht verändert, wie es in der Möbelfertigung oder auf dem Sektor des Einsatzes als Bauholz der Fall ist. Zum Dritten wird das Holz chemisch aufgeschlossen und die dann erhaltenen Produkte beispielsweise als Cellulose oder Alkohol in den Handel gebracht.

Die chemische Nutzung von Holz beschränkt sich seit der intensiven Einführung der Petrotechnologie mengenmäßig weitgehend auf die Herstellung von Cellulose und Zellstoff, obwohl die Einsatzmöglichkeiten der in reiner Form dargestellten Holzbestandteile zur Herstellung vielfältiger chemischer Produkte sehr groß wären. Ein Vorteil des Holzes gegenüber anderen Energie- und Rohstofflieferanten wie Kohle, Erdöl und Erdgas besteht darin, daß es nachwächst. Betrachtet man die mengenmäßige Situation, so beträgt die Förderung der fossilen Brennstoffe ca. 7,5 Gt/a (Stand 1979/80) [1], die Weltholzernte vergleichsweise ca. 3 Gt/a. Von der jährlichen Holzernte gehen ca. 11 % in die Zellstoffherstellung.

Bei der Verarbeitung von Holz zur Herstellung von Cellulose und Zellstoff wird das in den verschiedenen Holzarten mit ca. 17-30 Gew % vorkommende Lignin entfernt. Lignin ist neben den beiden anderen im Holz vorkommenden Haupt-

komponenten Hemicellulose und Cellulose der Teil des Holzes, der für die mechanischen Eigenschaften des Holzes verantwortlich ist. Bei der chemischen Verarbeitung des Holzes stört das Lignin und muß deshalb quantitativ entfernt werden.

Beim Holzaufschluß werden die morphologischen Strukturelemente wie Fasern, Gefäße und andere Zellen voneinander getrennt, wobei die überwiegend in den Zwischenräumen der Fasern und in den äußeren Bereichen der Fasern vorkommenden Substanzen Lignin und Hemicellulosen größtenteils herausgelöst werden und der Zusammenhalt des Holzverbandes verlorengeht. Zur großtechnischen Herstellung von Zellstoff werden heute von der Industrie im wesentlichen zwei Verfahrensgruppen benutzt. Dies sind zum Einen die Sulfit-Prozesse und zum Anderen die Sulfat- oder Kraftprozesse.

Beim Sulfitaufschluß werden die Hackschnitzel mit Lösungen von Hydrogensulfiten oder Sulfiten bei Temperaturen zwischen 120 und 160 °C bei den jeweiligen Dampfdrücken gekocht. Je nachdem, ob die Hydrogensulfit-Lösungen zusätzlich Schwefeldioxid enthalten oder nicht, bezeichnet man die Verfahren als saure Bisulfitverfahren (mit überschüssigem SO_2) oder nur als Bisulfitverfahren (ohne überschüssiges SO_2). Beim Aufschluß mit Sulfiten arbeitet man unter Zusatz von puffernden Substanzen. Diese sog. Neutralsulfitverfahren eignen sich jedoch nur für die Herstellung von Halbzellstoffen.

Beim Sulfitaufschluß wird Lignin sulfoniert, hydrolytisch gespalten und als Ligninsulfonat gelöst. Die Sulfonierung des Lignins erfolgt hierbei an den Seitenketten der Phenylpropaneinheiten (siehe Kap.2.3) des Lignins, wobei sich Hydroxyl- oder Alkyläthergruppen abspalten. Beim technischen Lignin kommt im Mittel ein Schwefelatom auf zwei Phenylpropanbausteine.

Beim alkalischen Aufschluß spielen die verschiedenen Verfahrensweisen insofern nur eine untergeordnete Rolle, als das ältere Sodaverfahren nur noch vereinzelt angewandt wird. Beim sog. Sodaaufschluß enthält die Kochflüssigkeit neben Natronlauge etwas Natriumcarbonat, beim Sulfataufschluß Natronlauge und Natriumsulfid sowie Natriumcarbonat.

Unter der Einwirkung des Alkalis werden beim Lignin bei hoher Temperatur (ca. 165–195 °C) Alkylätherbrücken zwischen benachbarten Phenylpropanbausteinen (siehe Kap. 2.3)

gesprengt, wobei die entstehenden Ligninbruchstücke als Phenolat (Alkalilignin) in Lösung gehen. Die in der Aufschlußflüssigkeit vorhandenen SH^- -Ionen werden dabei vorübergehend an das α -C-Atom der Ligninseitenkette gebunden und aktivieren in dieser Stellung die alkalische Hydrolyse der Alkylätherbrücken [2] Enkvist. Ein Teil des Schwefels wird in die Spaltprodukte des Lignins eingebaut.

Außerdem wird während des Aufschlusses ein Teil der Methoxylgruppen des Lignins als Methylalkohol, Methylmercaptan oder Dimethylsulfid abgespalten. Die Auflösung des Lignins ist von einer Ligninkondensation begleitet. Beim alkalischen Aufschluß, der unter Quellung des Holzgefüges vor sich geht, werden ferner die Hemicellulosen gelöst und ein Teil der Cellulose abgebaut.

Die bei diesem Verfahren erhaltenen Zellstoffe unterscheiden sich in ihrer Qualität. Die Anwendung des einen oder anderen Verfahrens richtet sich nach der Art des aufzuschließenden Rohmaterials. So besitzt der Sulfat-Zellstoff im allgemeinen physikalische Eigenschaften, die besser sind als die eines Sulfit-Zellstoffes. Hinsichtlich der Bleichbarkeit jedoch ist der Sulfitzellstoff gegenüber dem Sulfatzellstoff zu bevorzugen, wenn es um das Erreichen eines hohen Weißgrades geht.

Sowohl die Atmosphäre als auch die Gewässer werden durch beide Zellstoff-Verfahren stark in Mitleidenschaft gezogen. Mit den Abwässern der Zellstoffherstellung gelangen sowohl organische als auch anorganische Stoffe als Lösung in die Gewässer. Darüber hinaus werden auch ungelöste Stoffe in Form von Schwebestoffen mit den Abwässern abgegeben. Die mit diesen Abwässern belasteten Gewässer haben einen hohen biologischen Sauerstoffbedarf.

Die BSB_5 -Belastung der Abwässer durch das Kraft-Verfahren liegt [3] bei ca. 32,5 kg pro Tonne Zellstoff. Beim Sulfit-Verfahren liegt die BSB_5 -Belastung bei ca. 51 kg pro Tonne Zellstoff, also wesentlich höher als beim Sulfatverfahren.

Hinsichtlich der Belastung der Luft ist das Sulfit-Verfahren vorzuziehen. Die Belastung der Atmosphäre durch das Sulfat-Verfahren ist im wesentlichen bedingt durch die Abgabe von gasförmigen oder leichtflüchtigen organischen und anorganischen Schwefel-Verbindungen. Bei der Zellstoffherstellung aus Laubhölzern entstehen größere Mengen an geruchsbelästigenden organischen Schwefel-Verbindungen

als bei der Zellstoffkochung von Nadelhölzern, was durch den höheren Gehalt an Methoxylgruppen der Laubholzlignine bedingt ist.

Die Menge an Schwefelverbindungen pro Tonne erzeugten Zellstoffes, die in die Atmosphäre abgegeben werden, liegen beim Sulfat-Verfahren für Laubholzer [4] bei 3,15 kg und bei Nadelhölzern bei 1,78 kg.

Auf Grund des in der jüngsten Vergangenheit mehr und mehr geschärften Umweltbewußtseins breiter Schichten der Bevölkerung ist in letzter Zeit wiederholt die Forderung nach einem schadstofffreien Zellstoff-Aufschlußverfahren erhoben worden.

Eine weitere Frage betrifft die als unerwünschter Abfall anfallende Ligninmenge. Bistang wird die in der Ablauge in geringen Konzentrationen von ca. 6-10 Gew % vorhandene Menge an gelöster organischer Substanz durch Verdampfen von großen Mengen an Wasser aufkonzentriert und dann verbrannt. Der Gegenwert besteht im Heizwert der organischen Substanz. Dieser deckt gerade die für die Eindampfungsanlagen erforderliche Energie. Das anfallende Lignin ist durch die Anwesenheit von Schwefelverbindungen als Einsatzmaterial für die weiterverarbeitende Industrie nicht von Interesse, obwohl das Ligninmolekül (siehe Kap. 2.3) aus kondensierten Phenylpropaneinheiten besteht und deshalb als Grundstofflieferant für die Aromatengewinnung angesehen werden könnte.

In den letzten Jahren ist wieder verstärkt ein Interesse am Rohstoff Holz zu bemerken gewesen, was sich in den verschiedenartigsten Forschungstätigkeiten auf der ganzen Welt, besonders in Ländern mit großer Holzproduktion wie USA, Canada und Schweden ausdrückt. Es gibt hierbei grundsätzlich drei große Forschungsschwerpunkte. Zum einen wird versucht, aus Abfall- und minderwertigem Holz ölartige, flüssige Produkte zu gewinnen [5][6][7]. Hierbei wird das Holz mit organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Toluol, Äthanol etc. bei Drucken, größer als die kritischen Drucke und Temperaturen, oberhalb ihrer kritischen Temperatur behandelt. Die gesamte Struktur des Holzes wird hierbei angegriffen und abgebaut.

Ein zweiter Forschungsschwerpunkt betrifft die pyrolytische Holzvergasung. Es wird auch hier der gesamte Holzverband zerstört und bei Reaktionstemperaturen zwischen 500 °C und 900 °C wird das Holz teilweise in gasförmige Pro-

dukte zerlegt. Findley [8] untersuchte hierbei die Verwendbarkeit und Wirbelschichtreaktoren mit Luft, und Roy [9] arbeitete eine Vakuumpyrolyseverfahren aus, welches ohne Zusatzchemikalien H_2 , CH_4 , CO , CO_2 und andere leichtflüchtige, olartige Produkte ergab.

Der dritte Schwerpunkt, mit dem sich auch diese Arbeit befaßt, liegt in der schonenden Behandlung von Holz, wobei die oben bereits erwähnten Holzhauptkomponenten voneinander getrennt werden. Dabei soll untersucht werden, ob auch das Lignin in einer Form erhalten werden kann, in der es einer weiteren Verarbeitung zugänglich ist.

Zur Lösung dieses Problems gibt es in der Literatur eine Reihe von Vorschlägen.

Verschiedene Aufschlußchemikalien neben den bei den bereits erwähnten Sulfit- und Sulfatprozessen wurden von verschiedenen Autoren zur Entlignifizierung herangezogen und eingehende Versuche mit ihnen durchgeführt.

Koll [10] untersuchte den thermischen Abbau von Birkenholz mit überkritischen Lösungsmitteln wie Äther, Alkohole, Ester und Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen, die etwa das 1,1- bis 1,3-fache der kritischen Temperatur des jeweiligen Lösungsmittels betrug und zwischen 250 °C und 280 °C lag. Der Druck hierbei betrug konstant 100 bar.

Kleinert [11][12] und April [13] untersuchten den Aufschluß von Espenholz und Kiefernholz bei Temperaturen zwischen 175 °C und 205 °C mit wäßrigen alkoholischen Lösungen, im speziellen mit Äthanol- und n-Butanol-Wassergemischen.

Die Wirkung der Stoffgruppe der Phenole beim Aufschluß von ligninhaltigem Material wurde von Rechy [14] bei Zusetzen geringer Säuremengen zur katalytischen Beschleunigung der Lösungsreaktion untersucht. Krieger [15] befaßte sich ebenfalls mit der Herauslösung von Lignin mittels wäßrigen phenolischen Aufschlußlösungen. Er entwickelte am Batelle-Institut in Genf ein Aufschlußverfahren für lignocelluloseische Materialien, welches bei Normaldruck mit einer wäßrigen Phenollösung bei Temperaturen um 100 °C arbeitet. Es ist in dieser Arbeit gelungen, den schnellen Abfall der katalytischen Wirkung der zugegebenen Säure durch Kopolymerisation zu verhindern, was bisher noch nicht erreicht werden konnte.

Unter den Äthern ist das Dioxan als das beste Ligninlösmittel bekannt und so wurden mit ihm von Stumpf [16], Lundquist [17] und Calimli [18] eingehende Untersuchungen durchgeführt.

Mit den Möglichkeiten, die hydrotrope Aufschlüsse für die Zellstoffgewinnung bieten, befaßten sich Jayme [19] und Kleinert [12]. Unter hydrptropen Stoffen versteht man solche, die die Löslichkeit von in Wasser schwerlöslichen Stoffen wesentlich erhöhen (z.B. Natriumbenzoat, benzol-sulfonsaures Natrium, p-toluolsulfonsaures Natrium). Den alkalischen Aufschluß mit Nitrobenzol untersuchte Kavanagh [20]. Die Untersuchungen, in denen der Einfluß von Aminen bei der Ligninextraktion behandelt wird, sind relativ spärlich und zumeist nicht neueren Datums.

Unter den Aminen ist das Äthanolamin das am häufigsten untersuchte Lösungsmittel und es wurde z.B. von Wiese [21], Reid [22] und Fisher [23] über solche Untersuchungen berichtet. Von Fisher wurden die Ligninlösefähigkeit von Di- und Triethanolamin, Morpholin-ethanol und N-Phenylmorpholin untersucht. In der US-Patentschrift No. 2218479 [24] von 1940 wird der Aufschluß von lignocellulosischen Materialien mittels Aminen in der flüssigen Phase beschrieben.

Die bisher vorgeschlagenen Verfahren ohne Anwendung schwefelhaltiger Lösungsmittel haben aber bisher keinen Eingang in die Technik gefunden. In den zurückliegenden Jahren wurde die überkritische Gasextraktion weiterentwickelt und es stellte sich die Frage, ob mit basischen überkritischen Extraktionsmitteln eine bessere Trennung der Holzhauptkomponenten auf schwefelfreier Basis gefunden werden kann, als es in den oben beschriebenen Verfahrensvorschlägen der Fall ist. Deshalb sollte in der vorliegenden Arbeit die Eignung von Gemischen aus Alkylaminen und Wasserdampf unter überkritischen Bedingungen auf den Holzaufschluß untersucht werden.

2. Stoffliche Eigenschaften des Naturstoffes Holz

Die Zellwandsubstanzen lignocellulosischer Materialien wie Holz und Einjahrespflanzen enthalten im Durchschnitt [25]

30 - 50 % Cellulose

20 - 40 % Hemicellulosen (Xylane und Mannane)

10 - 33 % Lignin

Die Werte der prozentualen Zusammensetzung der Hauptbestandteile variieren von Holzart zu Holzart und innerhalb einer Holzart selbst je nach Standort. Außerdem hat Holz aus dem Inneren eines Stammes eine etwas andere Zusammensetzung als z.B. Holz aus einem Ast oder in der Rinden-nähe. Neben den genannten Substanzen enthalten lignocellulosische Materialien sogenannte akzessorische Bestandteile sehr unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung in Mengen von durchschnittlich 2 bis 20 % wie Mineralsalze, Harze, Fette, Wachse und ätherische Öle. Anschließend seien die drei Hauptkomponenten des Holzes näher beschrieben.

2.1 Aufbau der Cellulose

Cellulose ist die in der belebten Natur am häufigsten vorkommende organische Substanz und bildet den Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellwände. Sie ist ein Homopolysaccharid und besteht aus Glucose-Einheiten, die β -glucosidisch in 1,4-Stellung miteinander verknüpft sind. Cellulosemoleküle sind lineare Makromoleküle und haben eine starke Tendenz, intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken zu bilden. Die Struktur des Cellulosemoleküls ist in der Abb. 1 schematisch dargestellt.

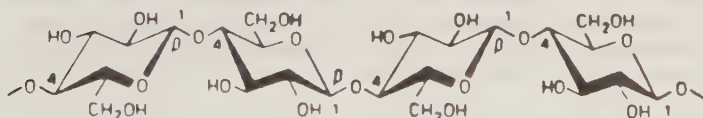


Abb. 1 Struktur eines Cellulosemoleküls.

Die Elementaranalyse reiner, trockener Cellulose ergibt 44,4 Gew % C, 6,17 Gew % H und 49,39 Gew % O. Die Formel in der Abb. 1 gibt nicht in allen Einzelheiten die Struktur der Cellulosenmolekeln wieder. Es sind verschiedene Abweichungen von dieser Idealform gefunden worden, wobei z.B. Carboxyl, Aldehyd und Methoxylgruppen zu nennen sind. Untersuchungen über die Uneinheitlichkeit nach oxidativem und hydrolytischem Abbau führten zu der Annahme, daß in Abständen von ca. 500 Glucoseresiden Bindungen vorhanden sind, die 1000 bis 5000 mal schneller gespalten werden als die normalen β -glucosidischen.

Bündel von Cellulosemolekülen sind in der Form von Mikrofibrillen angeordnet, in denen sehr geordnete (kristalline) Regionen sich mit weniger geordneten (amorphen) Regionen ablösen. Microfibrillen bilden Fibrillen, aus denen wiederum Cellulosefasern entstehen. Infolge ihrer Struktur und ihrer starken Wasserstoffbrückenbindungen sind die Cellulosefasern dehnbar und in vielen Lösungsmitteln weitgehend unlöslich. Ferner ist die Cellulose verhältnismäßig thermisch beständig und wird erst bei Temperaturen über 150 °C merklich verändert.

2.2. Hemicellulosen

Unter Hemicellulosen versteht man Polysaccharide mittlerer Kettenlänge, die in der chemischen Struktur und im Polymerisationsgrad von der Cellulose abweichen. Man unterscheidet zwischen Hexosanen (wie Glucan, Galactan oder Mannan) und Pentosanen (wie Xylan und Arabin), je nach den Zuckerbausteinen, aus denen die betreffenden Polysaccharide aufgebaut sind. Ursprünglich wurde angenommen, daß die Hemicellulosen Zwischenstufen bei der Biosynthese der Cellulose seien. Heute weiß man jedoch, daß Hemicellulosen zu einer Gruppe heterogener Polysaccharide gehören, die über biosynthetische Wege, die verschieden von denen der Cellulose sind, gebildet werden. Im Gegensatz zur Cellulose, welche ein Homopolysaccharid ist, sind Hemicellulosen Heteropolysaccharide. Wie die Cellulose fungieren auch die Hemicellulosen als Stützmaterial in den Zellwänden.

Hemicellulosen unterscheiden sich von der Cellulose ferner dadurch, daß sie stark verzweigt sind. Die Reaktionen von Hemicellulosen bezüglich Lösungsmitteln ist anders als die von Cellulose. Während sich Cellulose erst in konzentrierter Lösung von Kupferoxid in konzentriertem Ammoniak

(Schweitzers Reagenz oder Cuoxam) löst, ist die Hemicellulose schon in verdünntem Cuoxam löslich. Kalte, verdünnte Natronlauge ist ein typisches Lösungsmittel für Hemicellulose; Cellulose wird von ihr kaum angegriffen. Die Hydrolyse der Cellulose erfordert, wie bereits erwähnt, sehr energische Bedingungen, Hemicellulose hingegen ist im allgemeinen sehr viel leichter und schon bei milderer Bedingungen hydrolisierbar. Nach den neuesten Erkenntnissen existieren keine chemischen Bindungen zwischen Cellulose und Hemicellulosen, jedoch unterstützen Wasserstoffbrücken und Van der Waals Kräfte eine gegenseitige enge Partnerschaft. Hingegen existieren chemische Bindungen zwischen Hemicellulosen und Lignin.

2.3 Konsitution des Lignins

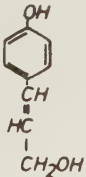
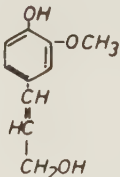
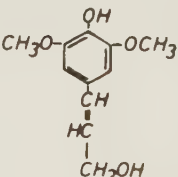
Anselme Payen berichtete 1838, daß Holz, welches mit konzentrierter Salpetersäure behandelt wurde, einen Teil seiner Substanz verlor und einen festen, faserartigen Rückstand hinterließ, den er Cellulose nannte. Das herausgelöste Material ("la matière incrustante") hatte einen höheren Kohlenstoffgehalt als der faserartige Rückstand und wurde 1865 von F. Schulze als "Lignin" bezeichnet, der diesen Namen aus dem lateinischen Wort für Holz (Lignum) ableitete [2].

Lignin ist ein durch dehydrierende enzymatische Polymerisation der drei verschiedenen Grundbausteine trans-p-Cumaralkohol, trans-Coniferylalkohol und trans-Sinapinalkohol entstandenes, dreidimensional vernetztes amorphes Polymer, das in verholzenden Pflanzen das Gefüge der aus Polysacchariden bestehenden Membran der Zellen und die Zwischenräume ausfüllt, versteift und hierdurch zu Holz werden läßt.

Der Anteil der drei Grundbausteintypen am Aufbau verschiedener Lignine in verschiedenen Pflanzenarten ist unterschiedlich und kann auch innerhalb einer Pflanzenart gewissen Schwankungen unterliegen. Der ungefähre Anteil der Bausteintypen und der Gesamtligningehalte ergibt sich aus der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt [1].

Das Lignin ist als ein Abkömmling des Phenylpropans aufzufassen, wobei die Phenylgruppen je nach Holzart (siehe Tab.1) mehr oder weniger mit 1 bis 2 Methoxylgruppen und die Propanseitenkette mit Hydroxylgruppen substituiert

sind. Die Elementarzusammensetzung des sog. Milled-Wood Lignins entspricht Coniferylalkohol minus 2 H (durch Verlust von 1,6 H entstehen Verknüpfungen der Bausteine ; 0,4 H werden bei der Bildung von Carbonylgruppen abgebaut). Hinzu kommen pro C_6C_3 -Einheit etwa 0,4 Mol gebundenes Wasser. Da das Lignin ganz oder fast ganz aus C_6C_3 -Einheiten besteht, gibt man die Zusammensetzung häufig auch in C_9 -Einheiten an. Fichtentlignin entspricht z.B. der Summenformel $C_9H_7O_2 \cdot H_2O_{0,4} \cdot OCH_{3,0,94}$ [26]. Unter Milled Wood Lignin versteht man Lignin, das aus Holz, welches in einer Kugelmühle klein gemahlen wurde, mit einer wäßrigen Dioxanlösung herausgelöst wird.

Pflanzen- art	p-Cumar-Typ	Coniferyl-Typ	Sinapin-Typ	Ligningehalt o/o
				
Nadelhölzer	14	80	6	28-30
Laubhölzer der gem. Zonen	4	53	43	20-22
Gräser	30	50	20	14-19

Tab. 1 Ligninbausteine und deren Vorkommen in Ligninen verschiedener Hölzer.

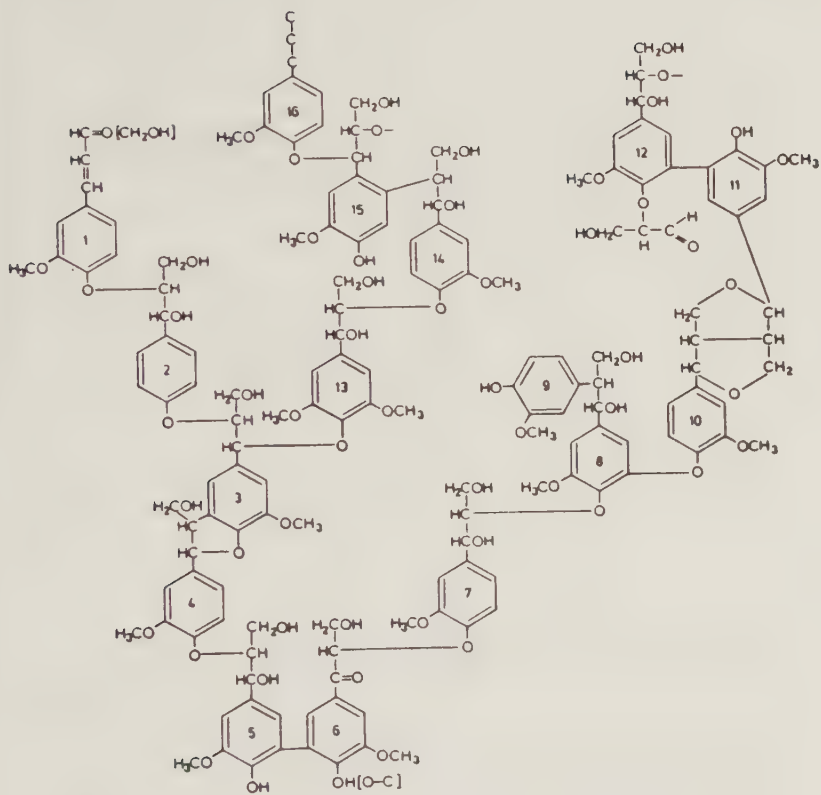


Abb. 2 Schematische Struktur des Fichtenholzlignins nach Freudenberg und Adler.

In der Abb. 2 ist die Strukturformel eines Ausschnittes eines Ligninmakromoleküls des Fichtenholzes, bestehend aus 16 C₉-Einheiten dargestellt [27] [28], wie sie von Freudenberg und Adler durch vielfältige Untersuchungen erstellt wurde.

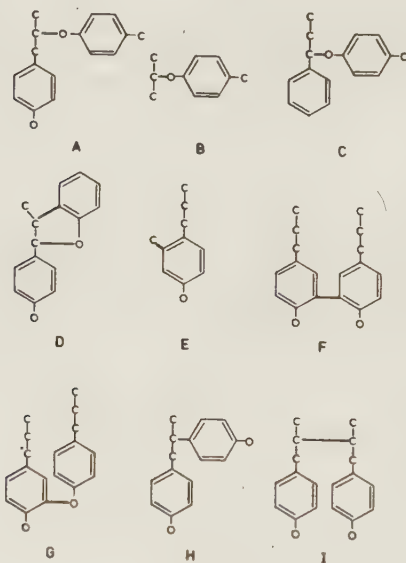


Abb. 3 Bindungstypen zwischen den Phenylpropaneinheiten von Lignin.

Wie man an den Verknüpfungen der einzelnen C₉-Einheiten der Abb. 2 erkennen kann, liegen verschiedene Bindungstypen in einem solchen Ligninmakromolekül vor, die mit einer unterschiedlichen Häufigkeit auftreten. Die Bindungstypen im Fichtenlignin sind in Abb. 3 und deren Häufigkeit in der Tabelle 2 aufgeführt. Der Bindungstyp A

	Bindungstyp	prozentualer Anteil
A	Arylglyceryl - β - Aryläther	48
B	Glyceraldehyd - 2 - Aryläther	2
C	Nichtcycliche Benzyl - Aryläther	6 - 8
D	Phenylcoumaran	9 - 12
E	Kond. Strukturen in 2 oder 6 Position	2,5 - 3
F	Biphenyl	9,5 - 11
G	Diaryläther	3,5 - 4
H	1,2 - Diarylpropan	7
I	β , β - gebundene Strukturen	2

Tab. 2 Prozentuale Anteile der Bindungen zwischen Phenylpropaneinheiten im Fichtenholzlignin.

ist mit 48 % der mit Abstand am häufigsten vorkommende. Mehr als zwei Drittel der Phenylpropaneinheiten sind über Ätherbindungen verknüpft, der Rest über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen.

Neuere Untersuchungen deuten an, daß kovalente Bindungen zwischen Lignin und Holzpolysacchariden vorhanden sind. Die Isolierung und Analyse von Ligninkohlehydratkomplexen hat zu der Erkenntnis geführt, daß die Hemicellulosekomponenten Xylan und Galactoglucomannan an das Lignin hauptsächlich über Arabinose, Xylose und Galactose gebunden sind [29]. Über das Molekulargewicht des nativen Lignins kann wegen der Schwierigkeit bei seiner Isolation nur eingeschränkt eine Aussage getroffen werden. Ein Problem ist hierbei auch die Zusammenballung der Ligninmoleküle im Lösungsmittel. Der Durchschnitt des Molekulargewichtes für das sog. Milled Wood Lignin aus Weichhölzern beträgt ca. 20 000, während dasjenige aus Harthölzern etwas niedriger liegt.

3. Analytische Untersuchung der Holzzusammensetzung

Um eine sinnvolle Aussage über die Einwirkung von Aufschlußchemikalien auf die eingesetzten Fichtenholzspäne zu erhalten, muß bei jedem Versuchsschritt darauf geachtet werden, daß quantitativ gearbeitet wird. Als wesentlicher Einflußfaktor ist die Holzfeuchtigkeit zu nennen, die sich bei nichtsachgemäßer Lagerung in kürzester Zeit stark ändern kann. Aus diesem Grund wurden die Holzspäne in geschlossenen Glasflaschen aufbewahrt und ihr Feuchtegehalt jeden zweiten Tag überprüft, wobei sich auch bei langem Aufbewahren zeigte, daß die Feuchte konstant blieb. Die Feuchte wurde in der Weise bestimmt, daß eine gewogene Holzmenge bei 105 °C und einem Vakuum von 19 Torr 12 Stunden getrocknet wurde. Danach wurde zurückgewogen. Durch Wiederholung der Prozedur überzeugte man sich dann, daß bei einem längeren Aufenthalt der Probe bei 105 °C und 10 Torr im Trockenschrank eine weitere Gewichtsabnahme nicht stattfand. Der eingetretene Gewichtsverlust wird als Feuchtigkeit bezeichnet. Die Höhe des Feuchtigkeitsgehaltes ist einerseits wichtig, da sie einen Einfluß auf den Aufschlußprozeß hat. Andererseits muß die Feuchtigkeit bekannt sein, damit bei der Einwaage für die Extraktionsversuche dieselbe Menge an organischer Substanz zur Extraktion gelangt.

Zur Analyse des Holzes wurde in einer Soxhletapparatur die zu untersuchende Probe mit Äthanol gereinigt und anschließend bei 105 °C und 10 Torr auf Gewichtskonstanz getrocknet. Der Ligningehalt der zu untersuchenden Holzprobe wurde sodann nach der Standardmethode nach Browning [29] bestimmt. Diese sog. Schwefelsäuremethode hat den Vorteil, daß sie für alle lignocellulosischen Materialien anwendbar und relativ genau ist. Die Hauptfehler sind durch die hygroskopische Eigenschaft der Cellulose bedingt. Aus Parallelversuchen ging hervor, daß bei korrektem Arbeiten eine Reproduzierbarkeit des Ligningehaltes von $\pm 0,3$ Gew % absolut zu erzielen ist. Obwohl das Analysenverfahren zeitaufwendig ist, wurde es verwendet, weil die Kurzzeitverfahren zu ungenau sind.

Das getrocknete Holz (Analysenmenge ca 1 g) wird zur Analyse mit 15 ml 72 %iger Schwefelsäure 2 Stunden im Wasserbad bei 18-20 °C behandelt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt, so daß eine 3 %ige Schwefelsäure als Kochlösung entsteht. Der Ansatz wird dann 4 Stunden lang gekocht. Anschließend wird der Inhalt durch einen Filtertiegel genutscht und mit heißem Wasser nachgewaschen. Der ver-

bleibende Rückstand wird bei 105 °C im Vakuumtrockenschrank auf Gewichtskonstanz getrocknet. Der verbleibende Rest im Filtertiegel ist der Anteil des Lignins in der Holzprobe. Durch die Behandlung mit 72 %iger Schwefelsäure in der Kälte und Kochen mit 3 %iger Schwefelsäure werden die im Holz vorhandenen Cellulosen und Hemicellulosen aufgelöst. Die Lösung wird vom unlöslichen Lignin abfiltriert. Das im Filtertiegel sich befindende "Lignin" ist ein Kondensationsprodukt des im Holz vorkommenden nativen Lignins.

Um eine quantitative Trennung zwischen Lignin und Cellulose zu erreichen, darf die Schwefelsäurekonzentration bei der Analyse nur in sehr engen Grenzen schwanken [30]. Die zur Analyse verwendete Schwefelsäurekonzentration muß für die verschiedenen Holzarten abgestimmt werden.

Neben dem Ligningehalt wurde für eine Reihe von Versuchen auch noch die Alkaliresistenz R_{18} des behandelten Holzes nach dem Merkblatt NO39/67 des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure [31] bestimmt.

Als Maß für die Alkaliresistenz R gilt der in Natronlauge vereinbarter Konzentration von 20 °C unlösliche Anteil der Probe, ausgedrückt in Gew %, bezogen auf das Trockengewicht der Probe. Das Kurzzeichen R ist mit Indices versehen, z.B. wie in dieser Arbeit R_{18} , die die Konzentration der bei der Prüfung benutzten auf 20 °C temperierten Natronlauge in Gew % NaOH kennzeichnet.

Die Zellstoffprobe wird bei diesem Verfahren mit Natronlauge von 18 Gew % bei einer Wasserbadtemperatur von 20 °C $\pm$ 0,2 °C zerfasert, gerührt und 60 Minuten stehengelassen. Der unlösliche Anteil wird abfiltriert und mit Natronlauge gleicher Konzentration und Temperatur wie beim Zerfasern ausgewaschen, der alkalihaltige Rückstand im Filter mit Essigsäure mit 20 Gew % angesäuert und danach mit Wasser gewaschen und auf Gewichtskonstanz bei 105 °C getrocknet. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde in Parallelversuchen zu $\pm$ 0,4 Gew % absolut ermittelt. Auch hier ist wegen der hygroskopischen Eigenschaften eine exakte Bestimmung des Gewichtes erschwert.

Der in der Natronlauge unlösliche Rückstand wird auch als α -Cellulose bezeichnet. Da die Bestimmung des Gehaltes an α -Cellulose bei großen Ligningehalten schlecht reproduzierbare Ergebnisse ergab, wurden solche Bestimmungen nur an Proben vorgenommen, deren Ligningehalt geringer als 10 Gew % war.

4. Auswahl des Extraktionsmittels

Da der alkalische Aufschluß zu guten Cellulosequalitäten führt und Ammoniak und die Alkylamine mit geringer Kettenlänge niedrige kritische Temperaturen besitzen, erschien die überkritische Extraktion des Lignins mit Hilfe von Ammoniak und den Aminen von Interesse.

Unter den vielen bekannten Aminverbindungen, die in der chemischen Industrie gebräuchlich sind, galt es eine Vorauswahl zu treffen. In einer ersten Versuchsreihe wurde die Einwirkung von Mischungen aus Ammoniak und Wasser bzw. Alkylaminen und Wasser bei der Entlignifizierung von Fichtenholzspänen untersucht.

Bei den Versuchen wurden Holzspäne in einem 100 ml-Autoclaven zusammen mit dem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch gegeben. Der Autoclav wurde in einem mit Öl befüllten Thermostaten schnell auf Reaktionstemperatur aufgeheizt und dabei der Druck, der sich einstellte, gemessen. Nach der Reaktionszeit von 7 Stunden wurde der Autoclav schnell mit kaltem Wasser abgekühlt und von dem im Autoclaven befindlichen Holz nach Auswaschen mit Äthanol der Restligningehalt bestimmt.

Aus den in der Tab. 3 aufgeführten Ergebnissen ist zu entnehmen, daß von Tertiärbutylamin ausgehend bis zum Methylamin der Restligningehalt in den behandelten Fichtenholzspänen mit abnehmender Größe der Alkylgruppen abnimmt. Mit Ammoniak wurde eine relativ geringe Extraktion des Lignins erreicht. Im Teil II der Tab. 3 sind noch eine Reihe weiterer Amine auf ihre Lösewirkung untersucht worden. Man sieht aus den Ergebnissen, daß die erzielten Restligningehalte nicht in die Nähe derer der Alkylamine kamen. Es war bei allen Versuchen deutlich zu sehen, daß die Anwesenheit von Wasser den extraktiven Aufschluß verbessert. Dieser Effekt ist nicht erstaunlich, denn es hat sich bei der Behandlung von anderen Naturstoffen, wie z.B. Hopfen, Gewürzen oder Kaffeebohnen bereits gezeigt [32], daß ein gewisser Wasseranteil im Lösungsmittel für die Hydrolyse und auch als Schleppmittel enthalten sein muß. Weiterhin lockert die Quellung durch das Wasser die Struktur des Naturstoffes und macht ihn für die Extraktion besser zugänglich.

Der Vergleich der in der Tab. 3 aufgeführten Ergebnisse zeigt, daß sich Methylamin unter den aufgeführten Stoffen am besten für die Ligninextraktion aus Fichtenholz eignet.

Extraktionsmittel		Druck [bar]	Restlignin- gehalt [Gew%]
Ammoniak NH_3	100%	100	26,5
"	40% in H_2O	28	20,2
Methylamin NH_2CH_3	100%	100	14,5
"	40% in H_2O	25	3,7
Dimethylamin $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	100%	100	18,3
"	40% in H_2O	25	5,2
Äthylamin $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	100%	100	16,5
"	40% in H_2O	26	4,3
Diäthylamin $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	100%	100	18,2
"	40% in H_2O	24	6,2
Isopropylamin $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$	100%	31	20,2
"	40% in H_2O	25	9,2
Tertiärbutylamin $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	100%	29	22,5
"	40% in H_2O	25	10,6
Trimethylamin $\text{N}(\text{CH}_3)_3$	100%	100	25,2
"	40% in H_2O	28	23,8
1,4-bis(2-hydroxy-äthyl)butylamin	100%	4	28,2
"	40% in H_2O	9	27,5
Äthanol - Propanolamin	100%	31	20,9
"	40% in H_2O	26	19,5
2-Diäthylamin-äthanol	100%	7	29,6
"	40% in H_2O	10	26,5
Äthanolamin	100%	5	19,2
"	40% in H_2O	9	12,2
Diäthanolamin	100%	3	12,7
"	40% in H_2O	8	10,5
Methylamin 33%ig in Äthanol	100%	36	15,8
"	40% in H_2O	27	12,5

bis-(2-hydroxy-äthyl)methylamin	100%	3	22,2
"	40% in H ₂ O	9	19,5
Pyridin	100%	11	24,2
"	40% in H ₂ O	12	27,5

Tab. 3 Extraktion von Fichtenholzspänen mit verschiedenen Aminverbindungen
(T = 180°C, ϕ = 55 Gew.%, t = 7 Stunden, Verhältnis wasserfreies
Holz : Extraktionsmittel = 1 : 20).

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird deshalb speziell die Entlignifizierung von Fichtenholz mit Methylamin Wassergemischen untersucht.

5. Thermodynamische Grundlagen der überkritischen Extraktion

5.1 Einkomponentensystem

Zur Beschreibung des Phasenverhaltens eines Einkomponentensystems ist besonders das Temperatur-Druck-Diagramm geeignet. Im p - T -Diagramm der Abb. 4 sind die verschiedenen Aggregatzustände eines reinen Stoffes durch die jeweiligen Koexistenzlinien voneinander getrennt. Im einzelnen grenzt die Dampfdruckkurve den flüssigen vom gasförmigen, die Schmelzdruckkurve den flüssigen vom festen und die Sublimationsdruckkurve den festen vom gasförmigen Aggregatzustand ab. Im Tripelpunkt schneiden sich alle genannten Kurven. Bei den in diesem Punkt herrschenden Bedingungen koexistieren alle drei Phasen.

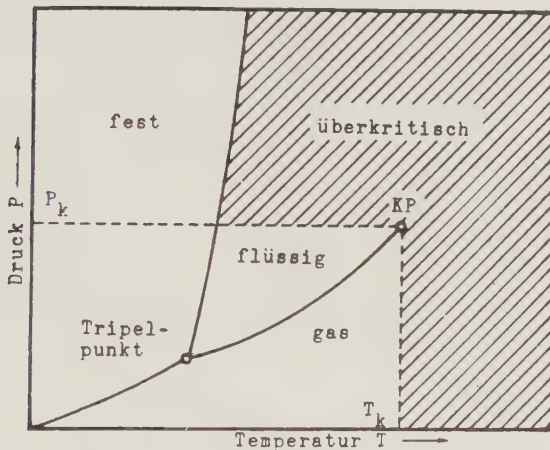


Abb. 4 Zustandsdiagramm eines Einkomponentensystems.

Die Dampfdruckkurve endet im kritischen Punkt. Dessen Koordinaten werden als kritische Temperatur T_K und kritischer Druck P_K für den reinen Stoff bezeichnet.

Das überkritische Gebiet wird, wie es in dieser Arbeit verstanden wird, durch die Schmelzdruckkurve, den kritischen Druck und die kritische Temperatur begrenzt und umfaßt den gesamten schraffierten Bereich. Dies steht im Einklang mit den Definitionen von Paulaitis [46] und King [47]. Dies bedeutet, daß $T > T_K$ und /oder $P > P_K$ sein muß, wobei die Temperatur höher als die Schmelztemperatur sein muß. Ist $T > T_K$, so kann man bei der Variation des Druckes keinen Phasenwechsel beobachten. Ist $P > P_K$, so bleibt man oberhalb der Schmelztemperatur bei beliebiger Variation von T immer in derselben Phase. Alle Zustandsgrößen ändern sich in diesem beschriebenen, überkritischen Gebiet kontinuierlich.

5.2 Gemische mit zwei Komponenten

Untersucht man das Phasenverhalten von Gemischen mit zwei Komponenten, so kommt neben Druck und Temperatur noch die Zusammensetzung als weitere Variable hinzu.

Abb. 5 zeigt das Gas-flüssig Phasengleichgewicht eines vollständig mischbaren binären Systems mit geschlossener kritischer Kurve [33]. Das Diagramm zeigt die Dampfdruckkurven für die leichterflüchtige Komponente A und die schwerflüchtige Komponente B, die in den kritischen Punkten K_A und K_B in den P - T -Flächen enden. Wird das Phasenverhalten von Mischungen bei konstanter Temperatur im Bereich $T_{K,A} < T < T_{K,B}$ untersucht, so ist für die leichter flüchtige Komponente A keine flüssige Phase mehr existent. Das Zweiphasengebiet ist von der Ordinate auf der Seite der reinen Komponente A abgelöst und bildet geschlossene schleifenartige Isothermen, die dann bei der kritischen Temperatur der schwererflüchtigen Komponente B in einen Punkt degenerieren. Der kritische Punkt des binären Systems liegt an der höchsten Stelle einer solchen Schleife. Die Verbindung aller kritischer binärer Punkte zwischen K_A und K_B ist die kritische Kurve. Der kritische Druck steigt in diesem System zunächst mit steigender Temperatur an und fällt nach Durchlaufen eines Maximums bis zum kritischen Druck der reinen Komponente B wieder ab. Die Höhe des Maximums ist durch das Verhältnis der kritischen Temperaturen der reinen Stoffe bestimmt.

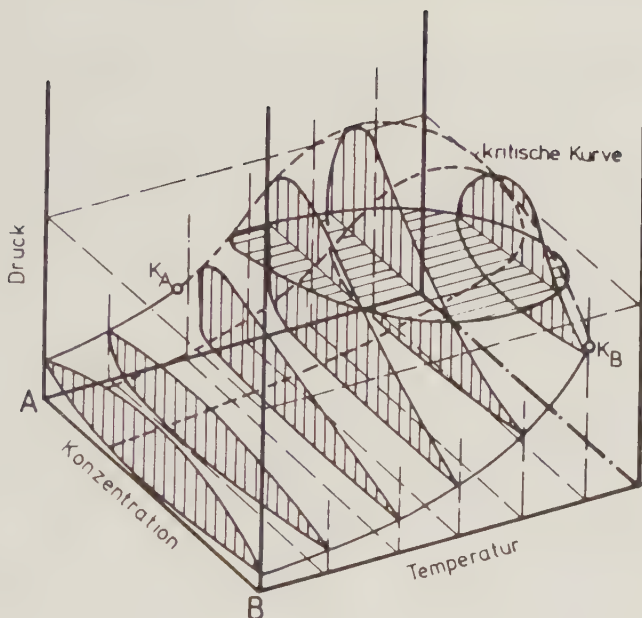


Abb. 5 P - T - x - Phasendiagramm eines binären Systems mit vollständiger Mischbarkeit und geschlossener kritischer Kurve.

Der Schnitt bei konstantem Druck zeigt eine geschlossene T-x-Isobare für den Fall, daß beide Komponenten überkritisch sind.

Neben dem hier aufgeführten Beispiel sind auch Systeme bekannt [34], die eine unterbrochene kritische Kurve haben. Dies tritt vor allem bei Systemen auf, wo die kritischen Punkte der einzelnen Komponenten sehr weit auseinander liegen.

5.3 Phasenverhalten von ternären und quasiternären Systemen

Zum Darstellen ternärer Phasengleichgewichte ist das Gibbsche Dreiecksdiagramm geeignet, welches für konstanten Druck und konstante Temperatur gilt. Die Ecken des Dreiecks repräsentieren die reinen Stoffe des ternären Systems. Zur räumlichen Darstellung eines Dreistoffgemisches bei konstanter Temperatur oder konstantem Druck eignet sich ein gleichseitiges Prisma mit den reinen Stoffen als Eckpunkte und dem Druck bzw. der Temperatur als vertikale Koordinate. In der Abb. 6 und Abb. 7 ist die Komponente A ein schwerflüchtiger Stoff. Die Komponente B ist ein mittelflüchtiger Stoff und die Komponente C ist das überkritische Gas.

In der Abb. 6 sind für eine konstante Temperatur, die größer als die kritische Temperatur des verwendeten leichtflüchtigen Gases C ist, die Phasengleichgewichte bei verschiedenen Drücken dargestellt. Es wird hierbei vorausgesetzt, daß die binären Gleichgewichte des Systems eine geschlossene kritische Kurve bilden. Die Mischungslücke im binären System zwischen Komponente B und C verschwindet bereits bei niedrigerem Druck als im binären System zwischen Komponente A und C. Die Form des Zweiphasengebietes im Dreiecksdiagramm bei ansteigenden Drücken verändert sich von Phasengleichgewichtstyp 2 (nach Treybol), d.h. mit Mischungslücken in den beiden Systemen AC und BC, bei niedrigen Drücken zum Phasengleichgewichtstyp 1 mit nur einer Mischungslücke zwischen A und C bei höheren Drücken. Oberhalb des kritischen Druckes im binären System AC liegt das gesamte ternäre System einphasig vor.

In der Abb. 7 ist die Temperaturabhängigkeit des Phasenverhaltens eines entsprechenden ternären Systems in einem räumlichen Diagramm schematisch dargestellt. Das binäre System B-C weist eine geschlossene Mischungslücke mit unterem und oberem kritischen Entmischungspunkt auf. Die Mischungslücke im ternären System hat bei Temperaturen unterhalb der unteren kritischen Entmischungstemperatur die Form vom Typ 1, geht zwischen unterer und oberer kritischen Entmischungstemperatur in den Typ 2 über und nimmt oberhalb der oberen kritischen Entmischungstemperatur wieder die Form des Typs 1 an.

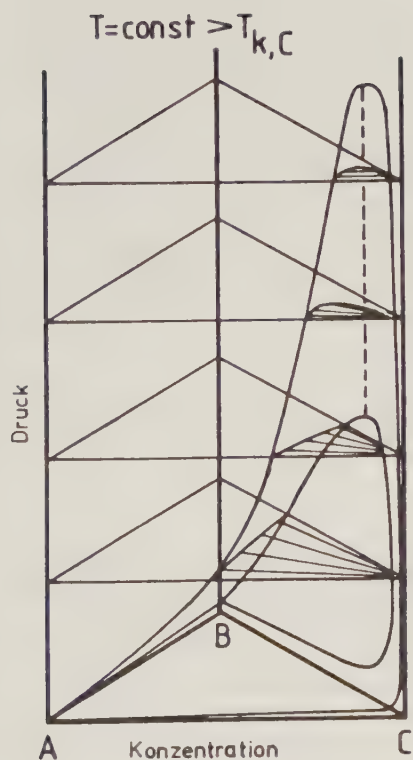


Abb.6 P - x - Diagramm eines ternären Systems aus einer schwerflüchtigen Komponente A, eines Schleppmittels B und eines überkritischen Gases C.

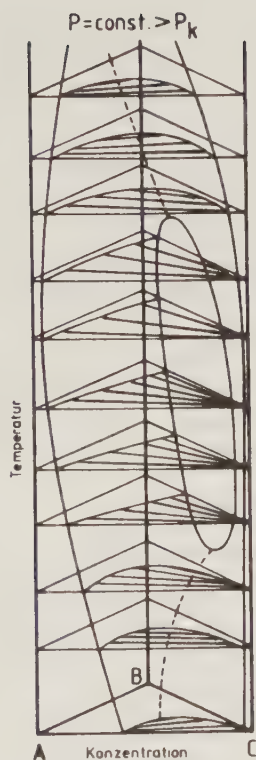


Abb.7 T - x - Diagramm eines ternären Systems der Zusammensetzung schwerflüchtiger Stoff A, Schleppmittel B und überkritisches Gas C.

8. Verwendete Substanzen

Fichtenholz

Für die Untersuchungen der Fähigkeit verschiedener Lösungsmittel, Lignin aus einem Holzverband zu lösen, wurde Fichtenholz (*picea excelsa*) gewählt. Fichtenholz ist die in der Literatur am häufigsten untersuchte Holzart. Für die Extraktion wurde ein frisch gefällter Fichtenstamm mit einem Durchmesser von ca. 20 cm ausgewählt. Der Stamm wurde entrindet und mittels einer Kreissäge Sägespäne mit einem mittleren Durchmesser von ca. 3 mm hergestellt, die eine Holzfeuchte von 65 Gew % besaßen. Der Feuchtegehalt der Späne änderte sich beim Stehen an der Luft sehr schnell. Um einen definierten Feuchtigkeitsgehalt der Späne zu gewährleisten, wurden sie in abschließbaren Glasflaschen aufbewahrt. In Hinsicht auf den Ligningehalt nach Abzug der Feuchtigkeit war die Probe gleichmäßig. Der Ligningehalt im unbehandelten Holz betrug 30,1 Gew % (wf).

Wasser

Das bei den Untersuchungen verwendete Wasser stammte aus der hauseigenen Versorgungsleitung und war durch Ionenaustauscher teilentionisiert.

Methylamin

Methylamin (CH_3NH_2) ist ein stark ammoniakalisch riechendes, giftiges, brennbares Gas mit einem MAK-Wert von 10 vpm. Das Molekulargewicht beträgt 31,06; der Siedepunkt - 6,32 °C. Methylamin hat eine kritische Temperatur von 156,9 °C, einen kritischen Druck von 74,0 bar und eine kritische Dichte von 0,216 g/ml. Im flüssigen Zustand bei 1,013 bar am Siedepunkt beträgt die Dichte 0,69 g/ml und bei 20 °C im flüssigen Zustand 0,662 g/ml. Der Dampfdruck bei 20 °C liegt bei 3,0 bar. Die Gasdichte bei 15 °C und Normaldruck beträgt $1,31 \cdot 10^{-3}$ g/ml.

Methylamin hat einen Zündbereich in Luft von 4,9 - 20,7 Vol %; die Zündtemperatur beträgt 430 °C. Als empfohlenes Behältermaterial beim Arbeiten mit Methylamin wird Edelstahl in der Literatur angegeben [35]. Für Dichtungsmaterialien und Schläuche wird Polyäthylen und Teflon empfohlen.

Das in der Arbeit verwendete reine Methylamin wurde von der Firma Tyczka in Flüssiggasdruckflaschen geliefert. Es

besaß nach den Angaben des Lieferanten eine garantierte Mindestreinheit von 98 Gew % und an Fremdanteilen weniger als 0,8 Gew % Dimethylamin, weniger als 0,6 Gew % Trimethylamin und weniger als 0,6 Gew % Wasser.

Methylaminlignin

Die für die Messung der Phasengleichgewichte benötigte Menge an Extraktionsprodukt (Methylaminlignin) wurde in gesonderten Versuchen mit einem Gemisch aus 40 Gew % Methylamin und 60 Gew % Wasser bei einer Temperatur von 180 °C und einem Druck von 110 bar in einem 1 Liter Autoclav aus den Fichtenholzspänen extrahiert. Auf diese Weise wurde nach Abkühlung auf Zimmertemperatur eine Lösung des Ligninextraktes in wäßriger Methylaminlösung erhalten.

Diese wurde in einem Vakuumrotationsverdampfer bei 50 °C und 10 Torr eingedickt, bis am Schluß eine feste dunkelbraune Substanz vorlag, die für die Messung der Phasengleichgewichte als Einsatzmaterial diente. Das erhaltene feste Extrakt von zunächst unbekannter Zusammensetzung wird im Folgenden als Methylaminlignin bezeichnet.

7. Beschreibung der Apparatur für die Phasengleichgewichtsmessung nach der statischen Methode

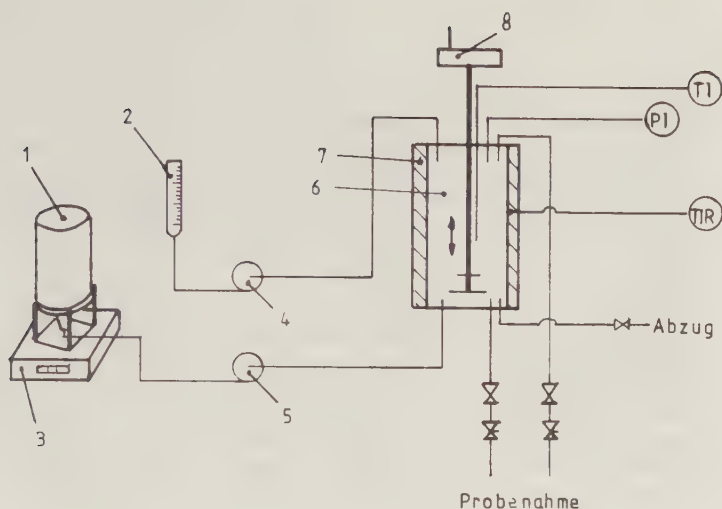
Bei dem Aufschluß des Holzes durch Methylamin und Wasser entsteht eine Verbindung zwischen Lignin und Methylamin, die in der überkritischen Phase löslich ist. Zum Verständnis des Extraktionsprozesses ist daher die Kenntnis des Phasenverhaltens des quasiternären Systems Methylamin-Wasser-Methylaminlignin notwendig. Zur Messung der interessierenden Phasengleichgewichte wurde eine Apparatur gebaut, die es gestattete, Phasengleichgewichte nach der statischen Methode zu bestimmen.

Für die Phasengleichgewichtsmessungen standen zwei Autoclaven zur Verfügung, von denen der eine ein Rührautoclav und der andere ein Schüttelautoclav war. Der Hubrührautoclav war mit einem Hubrührer ausgestattet, der mit Preßluft angetrieben wurde. Er bestand aus dem Material 1.4571. Kopf und Boden des Autoclaven waren mit Deckeln verschlossen, die mit Hilfe von Druckschrauben und Konusdichtungen abgedichtet waren.

Der Deckel am Kopf, der den Rührer trug, war mit vier Bohrungen versehen, an die die Zuleitungen für das Wasser, den Druck- und Temperaturmeßfühler, sowie eine Probeentnahmeleitung angeschlossen waren. Der Deckel am Boden des Autoclaven hatte drei Bohrungen; zum Anschluß der Zuführungsleitung für das Methylamin, einer Probeentnahmeleitung und einer Leitung zum Entleeren in den Abzug. Die gesamte Anordnung ist schematisch in Abb. 8 dargestellt.

Die Beheizung (7) des Autoclaven (6) erfolgte elektrisch und wurde durch einen Temperaturregler der Firma Metrawatt (Typ GTR-210) auf $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ genau geregelt. Die Innentemperatur des Autoclaven wurde mit einem Ni-Cr-Ni-Thermoelement gemessen. Der Druck wurde mittels eines Rohrfedermanometers der Firma Wika der Klasse 0.3 auf $\pm 0,3$ bar genau gemessen. Für die Zudosierung von Wasser diente eine Kolbenpumpe der Firma Bran und Lütke (Typ Normados N-P31) (4), für das Methylamin eine Membranpumpe der Firma Orlita (Typ Mfs-15) (5).

Zur quantitativen Messung der Zudosierung des Wassers war eine Bürette vorgesehen, mit deren Hilfe die zugepumpte Wassermenge volumetrisch gemessen werden konnte. Die zudosierte Menge an Methylamin wurde durch Wiegen ermittelt. Dazu stand eine digitale Waage der Firma Sauter (Typ 659p) (5), die bis 30 kg belastbar war und eine Wägegenauigkeit



1: Gasvorratsflasche

2: Bürette

3: Waage

4: Wasserpumpe

5: Methylaminpumpe

6: Autoclav

7: Autoclavenheizung

8: Hubrührer

Abb. 8 Schema der Versuchsanordnung zur Messung der Phasengleichgewichte nach der statischen Methode.

von 1 g besaß, zur Verfügung. Mit Hilfe dieser Waage wurde die Flüssiggasdruckflasche (1) gewogen, aus der das Methylamin in den Autoclaven gepumpt wurde.

Zur Probeentnahme aus dem Autoclaven dienten Kapillaren, die in die Entnahmeteilungen für die Gas- und Flüssigphase eingezogen waren, um das Totvolumen möglichst gering zu halten. Am Ende dieser Entnahmeteilungen waren je ein Absperrventil und ein Feinregulierventil der Firma Auto

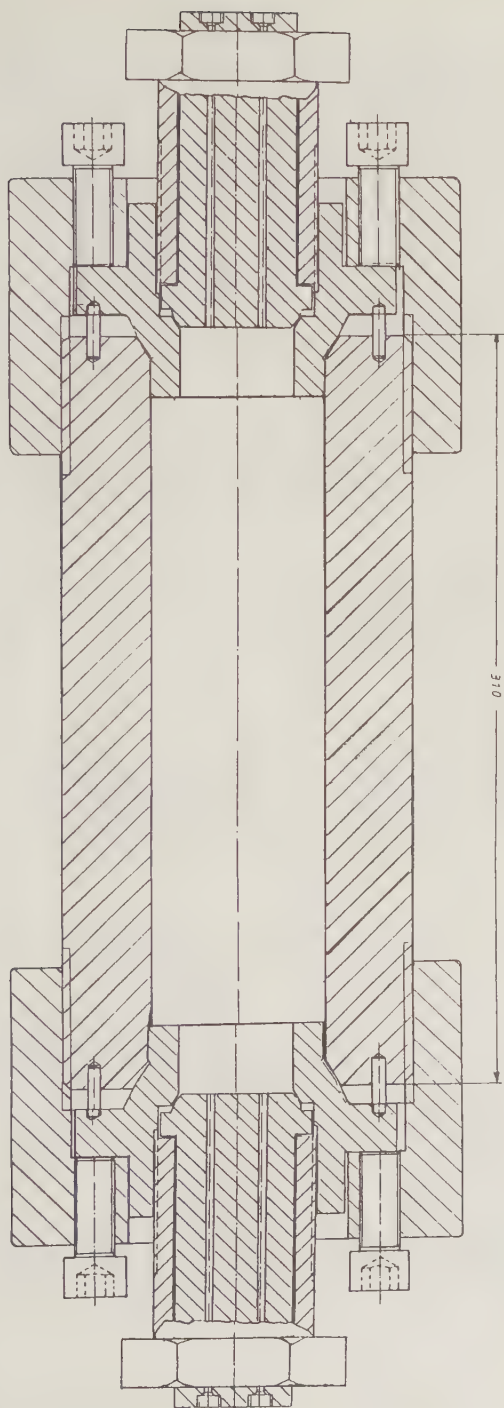
clav-Engineers angebracht, letzteres um bei der Probenahme die Proben langsam aus dem Autoclaven zur Analysenapparatur zu überführen.

Für Phasengleichgewichtsmessungen, bei denen eine der Komponenten sich im festen Zustand befand, mußte dafür gesorgt werden, daß diese Komponente ohne zu große Umstände in den Autoclaven hineingebracht werden konnte. Da das Ligninextrakt in fester Form vorlag, wurde ein entsprechender Autoclav als Schüttelautoclav konstruiert und gebaut.

Für den Autoclaven wurde eine neue Deckelkonstruktion entwickelt und in der zentralen Universitätsmechanikwerkstatt gefertigt. Das Ziel war, eine im Vergleich zum Rohrinneindurchmesser des Autoclaven großen Verschuß zu schaffen, der ohne Entfernung der Heizung bedient werden konnte. Durch diese Öffnung konnten ebenso Holzspäne und Holzhackschnitzel zur Extraktion schnell in den Autoclaven hinein und aus dem Autoclaven herausgebracht werden.

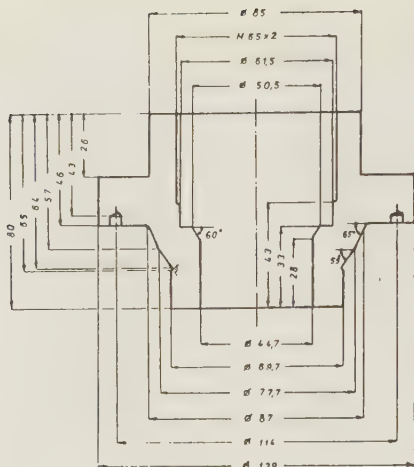
Der Schüttelautoclav mit einem Volumen von 1 Liter bestand aus einem Hochdruckrohr Abb. 9 mit einem Innendurchmesser von 70 mm und zwei Deckeln, auf die unten noch näher eingegangen wird. Die Deckel wurden von zwei Überwurfmuttern, die als Halterung für die Druckschrauben dienten, gehalten. Die Überwurfmuttern wurden ohne Drehmoment auf das Rohrgewinde aufgeschraubt. Die zwölf Druckschrauben, die auf jeder Seite des Autoclaven gleichmäßig über den Umfang angebracht waren, brachten die Dichtkraft auf. Die Dichtung zwischen Deckel und Hochdruckrohr war eine Metalldichtung mit Konus und Gegenkonus. Der Deckel war durch zwei Führungsstifte zwischen Rohr und Deckel zentriert.

Beim Befüllen und Leeren des Autoclaven wurden Überwurfmutter und Deckel nicht gelöst. Vielmehr war im Deckel ein Verschußsystem, bestehend aus Dichtstempel und Dichtschraube, wie in Abb. 10 dargestellt, vorgesehen. Das System Dichtstempel-Autoclavendeckel wurde mit einer Konus-Gegenkonus Metalldichtung verschlossen. Die Dichtfläche im Deckel war hierbei um 60 °C angeschrägt. Die Dichtkante am Dichtstempel wurde durch zwei verschiedene Winkel von 55 °C und 65 °C gebildet. Im Dichtstempel waren 4 Bohrungen mit 3,3 mm Innendurchmesser mit Anschlüssen für Zuleitungen und Thermoelemente angebracht.

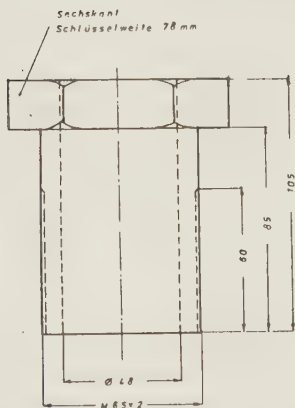
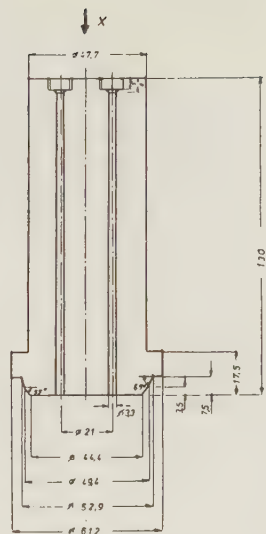


Druck		Temperatur	
12 bar		250 °C	
Werkstoff 1.4571			
1,0 l-Laboraufoklav			
500 bar / 500 °C / 700 bar / 25 °C			
Leihgeber für Technische Zeichnungen Institut für Technik Universität zu Köln			

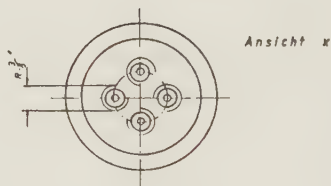
Abb. 9 Laboraufoklav zur Messung von Phasengleichgewichten.



Tag: 1.82	Werkstoff: 1.4571
Name: Bar	
Maßstab:	
	Autoklavendeckel



Tag: 1.82	Werkstoff: 1.4571
Name: Bar	
Maßstab:	
	Dichtschraube



Tag: 1.82	Werkstoff: 1.4571
Name: Bar	
Maßstab:	
	Dichtstempel

Abb. 10 Autoclavendeckelkonstruktion bestehend aus Deckel, Dichtstempel und Dichtschraube.

Die Dichtkraft wurde durch eine Dichtschraube, die auf den Vorsprung am Stempel aufliegt, auf die gesamte Dichtfläche gleichmäßig übertragen. Zum schnellen Öffnen und Schließen genügte es, mit einem Schlüssel mit der Schlüsselweite 78 mm die Dichtschraube zu lösen. Beim Festziehen der Dichtschraube verdrehte sich der Dichtstempel nicht gegen den Deckel. Dadurch wurde die Dichtkante geschont und ein oftmaliges schnelles Öffnen und Schließen des Autoclaven, ohne eine Nacharbeitung der Dichtung, war möglich. War die Dichtkante am Stempel einmal schadhaft, so genügte es, die beiden Konusse von 55° und 85° wieder nachzudrehen, wobei die neue Dichtlinie am Autoclavendeckel etwas weiter aus dem Autoclavendeckel hinausgeschoben wurde. Auf diese Weise konnte im Deckel eine Öffnung von ca. 45 mm Durchmesser schnell geschlossen und wieder geöffnet werden, ohne die Heizungselemente zu entfernen. Die Abb. 9 zeigt alle oben beschriebenen Komponenten, welche aus dem Edelstahl 1.4571 gefertigt sind, im zusammengebauten Zustand.

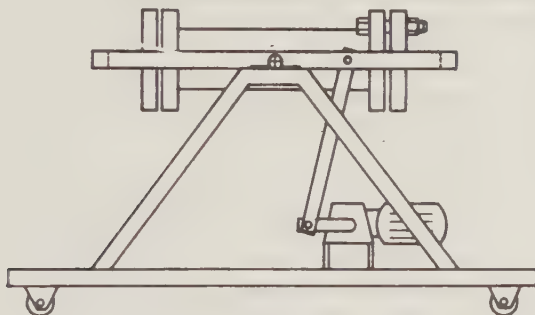


Abb.11 Schematische Darstellung des Schwingrahmens für die Phasengleichgewichtsmessungen.

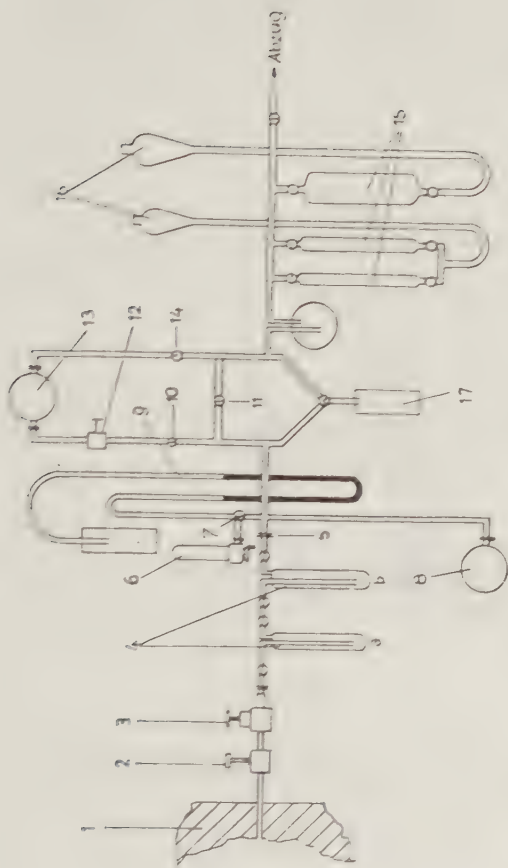
Der oben beschriebene Autoclav war in einem Schwingrahmen aufgehängt, wie in Abb. 11 dargestellt. Dieser wurde durch eine Pleulstange, die mit einer Exzentrerscheibe am Motor verbunden ist, nach oben und unten aus der horizontalen ausgelenkt. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde der Autoclav in eine Schräglage gebracht, in der sich die beiden koexistierenden Phasen trennen und danach Proben aus der Gas- und Flüssigphase entnommen werden konnten. Das Einfüllen von Wasser und Methylamin geschah in der gleichen Weise wie beim Rührautoclaven beschrieben.

8. Meßmethode der Phasengleichgewichtsbestimmung

Die am jeweiligen System beteiligten Stoffe wurden in den Autoclaven gegeben und dieser auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Durch Zugabe von Wasser und Methylamin wurde der Druck auf die gewünschte Höhe eingestellt. Anschließend wurde das Gemisch kräftig durchmischt. Die zur Einstellung des Phasengleichgewichtes nötige Schütteldauer wurde in Vorversuchen ermittelt und betrug 2 Stunden. Danach wartete man 3 Stunden, bis die Trennung der beiden koexistierenden Phasen eingetreten war. Aus der flüssigen und der Gasphase wurden dann Proben entnommen und deren Zusammensetzung bestimmt.

8.1 Messungen am System Methylamin-Wasser

Nach Passieren des Feinregulierventils (3) wurden die jeweiligen Proben aus den beiden Phasen durch zwei Kühlfallen in die Apparatur zur volumetrischen Gasmessung geleitet, wie in Abb. 12 dargestellt. Die erste Kühlfalle stand in einem Gefäß mit kochendem Wasser und die Zweite in einem Dewargefäß mit Eiswasser. Vor der Probenahme wurden die Kühlfallen und die Apparatur zur volumetrischen Gasmessung mit einer Vakuumpumpe auf einen Druck von 0,5 Torr evakuiert. Das Vakuum in diesen niedrigen Bereichen wurde mit einem Kompressionsvakuummeter nach Kammer gemessen. Infolge des Joule-Thomson Effektes kühlte sich die Probe beim Entspannen ab und es entstand ein Gas und ein methylaminhaltiges Kondensat. Um eine Trennung des Methylamins vom Wasser zu erhalten, wurde die Probe zunächst in der Kühlfalle a auf die Siedetemperatur des Wassers gebracht und vollständig verdampft. In der nachgeschalteten Kühlfalle b wurde das in der Probe befindliche Wasser quantitativ auskondensiert. Nach Schließen des Absperrventils 2 wurde die gesamte Menge an Methylamin, die sich in der Apparatur befand, mit der Membranpumpe (13) in die Büretten (15) überführt und das Volumen der aus der Bürette verdrängten Sperrflüssigkeit gemessen. Als Sperrflüssigkeit erwies sich eine bei 8 °C gesättigte NaCl-Lösung als geeignet. Das in den Kühlfallen vorhandene Wasser wurde durch Wägen bestimmt. Die Trennung von Methylamin und Wasser war so gut, daß das in der zweiten Kühlfalle kondensierte Wasser keinen Geruch von Methylamin besaß. Die Überprüfung des pH-Wertes mittels eines Indikators ergab einen pH-Wert von 7,5. Die auf Siedetemperatur erwärmte Kühlfalle (a) hatte nach der Probenahme das ur-



- 1: Autoclav
 2: Absorptionsventil
 3: Feststoffventil
 4: Kautschukventil
 5: Anschluß an die Apparatur zur volumetrischen Gasmessung
 6: Kompressionsvakuummeter
 7: Dreihahn
 8: Vakuumpumpe
 9: U-Rohr-Manometer
 10: Glasrohr
 11: Dreihahn
 12: Feststoffventil
 13: Membranpumpe
 14: Dreihahn
 15: Gasrohr
 16: Feststoffventil
 17: Feststoffventil
 18: Feststoffventil
 19: Feststoffventil
 20: Feststoffventil
 21: Feststoffventil
 22: Feststoffventil
 23: Feststoffventil
 24: Feststoffventil
 25: Feststoffventil
 26: Feststoffventil
 27: Feststoffventil
 28: Feststoffventil
 29: Feststoffventil
 30: Feststoffventil
 31: Feststoffventil
 32: Feststoffventil
 33: Feststoffventil
 34: Feststoffventil
 35: Feststoffventil
 36: Feststoffventil
 37: Feststoffventil
 38: Feststoffventil
 39: Feststoffventil
 40: Feststoffventil
 41: Feststoffventil
 42: Feststoffventil
 43: Feststoffventil
 44: Feststoffventil
 45: Feststoffventil
 46: Feststoffventil
 47: Feststoffventil
 48: Feststoffventil
 49: Feststoffventil
 50: Feststoffventil
 51: Feststoffventil
 52: Feststoffventil
 53: Feststoffventil
 54: Feststoffventil
 55: Feststoffventil
 56: Feststoffventil
 57: Feststoffventil
 58: Feststoffventil
 59: Feststoffventil
 60: Feststoffventil
 61: Feststoffventil
 62: Feststoffventil
 63: Feststoffventil
 64: Feststoffventil
 65: Feststoffventil
 66: Feststoffventil
 67: Feststoffventil
 68: Feststoffventil
 69: Feststoffventil
 70: Feststoffventil
 71: Feststoffventil
 72: Feststoffventil
 73: Feststoffventil
 74: Feststoffventil
 75: Feststoffventil
 76: Feststoffventil
 77: Feststoffventil
 78: Feststoffventil
 79: Feststoffventil
 80: Feststoffventil
 81: Feststoffventil
 82: Feststoffventil
 83: Feststoffventil
 84: Feststoffventil
 85: Feststoffventil
 86: Feststoffventil
 87: Feststoffventil
 88: Feststoffventil
 89: Feststoffventil
 90: Feststoffventil
 91: Feststoffventil
 92: Feststoffventil
 93: Feststoffventil
 94: Feststoffventil
 95: Feststoffventil
 96: Feststoffventil
 97: Feststoffventil
 98: Feststoffventil
 99: Feststoffventil
 100: Feststoffventil

Abb. 12 Versuchsanordnung zur volumetrischen Messung der Methylaminmenge.

springliche Gewicht. In Vorversuchen zeigte sich, daß eine einzige Kühlfalle (b) in Eiswasser genügte, um das gesamte in der Probe befindliche Wasser quantitativ auszukondensieren.

Das gemessene Methylaminvolumen wurde mit der Dichte des Methylamins bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur in die Masse umgerechnet. Der Dichteverlauf des Methylamins in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Atmosphäre wurde experimentell mit einem Dichtemeßgerät der Firma Heraeus/Paar (Typ DMA 50) ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Abb. 13 wiedergegeben.

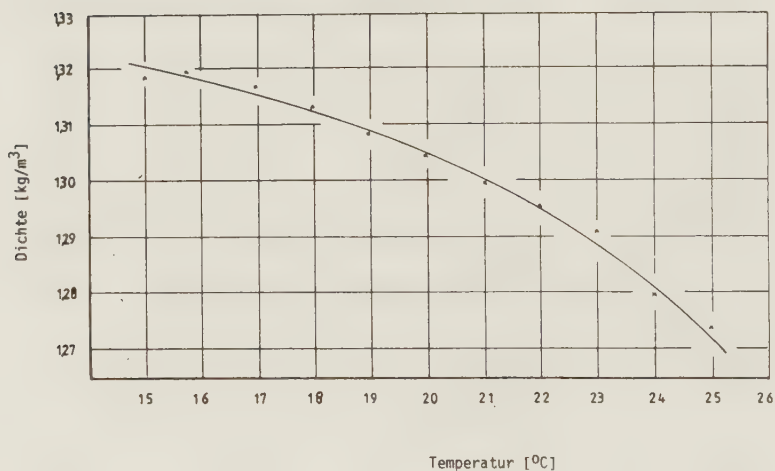


Abb. 13 Dichte von gasförmigem Methylamin bei Normaldruck als Funktion der Temperatur.

Aus der Masse des ausgewogenen Wassers der Kühlfalle b und der gemessenen Methylaminmasse wurde dann die Zusammensetzung der Probe errechnet.

8.2 Messungen am quasibinären System Methylaminlignin-Methylamin

Die Zusammensetzung der Gas- und Flüssigphase wurde ebenfalls mit der in Abb.12 dargestellten Analyseapparatur bestimmt. Die pseudokomponente Methylaminlignin und das Methylamin wurden durch eine Kombination von 2 Kühlfallen, wie sie in Abb. 14 dargestellt ist, voneinander getrennt. Dabei wurde die erste Kühlfalle in ein Bad mit 95°C und die zweite Kühlfalle in ein Dewargefäß mit Eiswasser gestellt. In der ersten Kühlfalle a schied sich das Methylaminlignin quantitativ ab. Das noch enthaltene Methylamin wurde durch die hohe Temperatur und Anlegen von Vakuum vollständig von Methylaminlignin abgetrennt. Die zweite Kühlfalle b hatte eine Temperatur von 0°C (Eiswasser) und diente zur Kontrolle der vollständigen Abscheidung des Methylaminlignins. Es konnte während der gesamten Messungen in dieser Kühlfalle keine Substanz festgestellt werden.

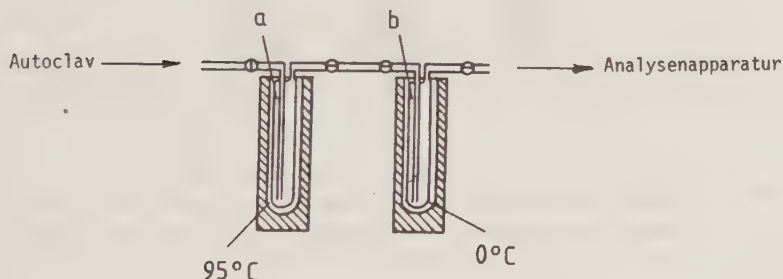


Abb.14 Kühlfallenkombination zur quantitativen Trennung von Methylaminlignin und Methylamin.

8.3 Messungen am quasiternären System Methylaminlignin-Methylamin-Wasser

Zur Untersuchung der Proben, die aus den koexistierenden Phasen des quasiternären Systems Methylaminlignin-Methylamin-Wasser gezogen wurden, wurde die Zahl der vor der Apparatur zur volumetrischen Gasmenge angeordneten Kühlfallen auf 3 erhöht, wie dies in der Abb. 15 dargestellt ist. Die erste Kühlfalle wurde wiederum durch ein Wasserbad auf 95°C erwärmt, während die zweite und dritte Kühlfalle in Eiswasser tauchten:

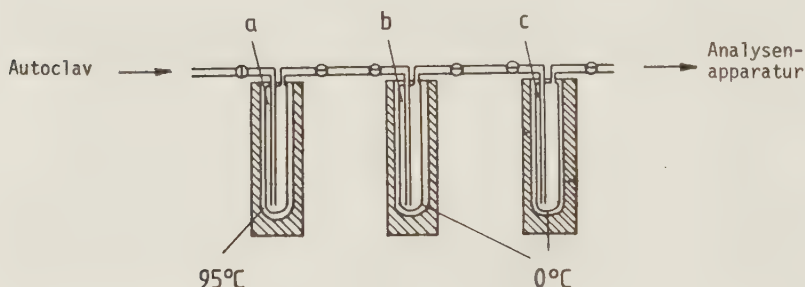


Abb. 15 Kühlfallenkombination zur Trennung von Methylaminlignin, Wasser und Methylamin.

Das in der Probe befindliche Methylaminlignin fiel in der ersten Kühlfalle quantitativ aus. Beim Anlegen von Vakuum wurde dann das noch in der ersten Kühlfalle befindliche restliche Wasser quantitativ verdampft und in der Kühlfalle b quantitativ abgeschieden. Die Kühlfalle c wurde zur Sicherheit nachgeschaltet. Bei allen Versuchen konnte keine Gewichtszunahme beobachtet werden.

9. Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen

9.1 Das binäre System Methylamin-Wasser

Die Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen für das binäre System Methylamin-Wasser sind in den Abbildungen 18 bis 19 wiedergegeben. Die Abb. 18 zeigt das Phasengleichgewicht von Methylamin und Wasser bei 150 °C. Da die kritische Temperatur des Methylamins 156,9 °C beträgt, sind beide Komponenten unterkritisch. Das Zweiphasengebiet erstreckt sich über den gesamten Konzentrationsbereich von reinem Wasser bis zum reinen Methylamin in Form einer Siedelinse.

Bei der erhöhten Temperatur von 180 °C löst sich das Zweiphasengebiet von der Ordinate für das Methylamin ab. Die Binodalkurve hat die Form einer geschlossenen Schleife. Der kritische Punkt erster Ordnung liegt bei 70 bar und einer Zusammensetzung von 87 Gew % Methylamin, wie dies der Abb. 17 zu entnehmen ist. Der kritische Punkt wurde jeweils nach der Biseot-Methode ermittelt.

In der Abb. 18 ist das Phasengleichgewicht für 180 °C dargestellt. Der Abstand der geschlossenen Schleife der Binodalkurve von der Ordinate des Methylamins ist größer als bei 160 °C. Der kritische Punkt 1. Ordnung ist nun bei 83 bar und einer Konzentration von 83 Gew % Methylamin.

In der Abb. 19 sind die bei 150 °C, 160 °C und 180 °C gemessenen Phasengleichgewichte in einem Diagramm zusammengefaßt dargestellt. Es ist hier deutlich zu sehen, wie mit zunehmender Temperatur das Zweiphasengebiet sich weiter von der Ordinate ablöst. Dabei verschiebt sich gleichzeitig der kritische Punkt 1. Ordnung zu höheren Drucken und zu niedrigeren Methylaminkonzentrationen.

Neben der Konzentration der koexistierenden Phasen wurden für 150 °C und 40 bar sowie für 180 °C und 52 bar auch die Dichten für die koexistierenden Phasen bestimmt. Verwendet wurde hierfür die Hochdruck-Hochtemperaturausführung einer Dichtemeßzelle der Firma Paar (Typ DPR 2000). Das Meßprinzip beruht auf der Messung der Schwingfrequenz eines mit dem zu messenden Gute gefüllten U-Rohres. Die sich je nach der Dichte des im U-Rohr befindlichen Mediums einstellende Eigenfrequenz wird gemessen und an Hand einer Eichkurve in die Dichte umgerechnet.

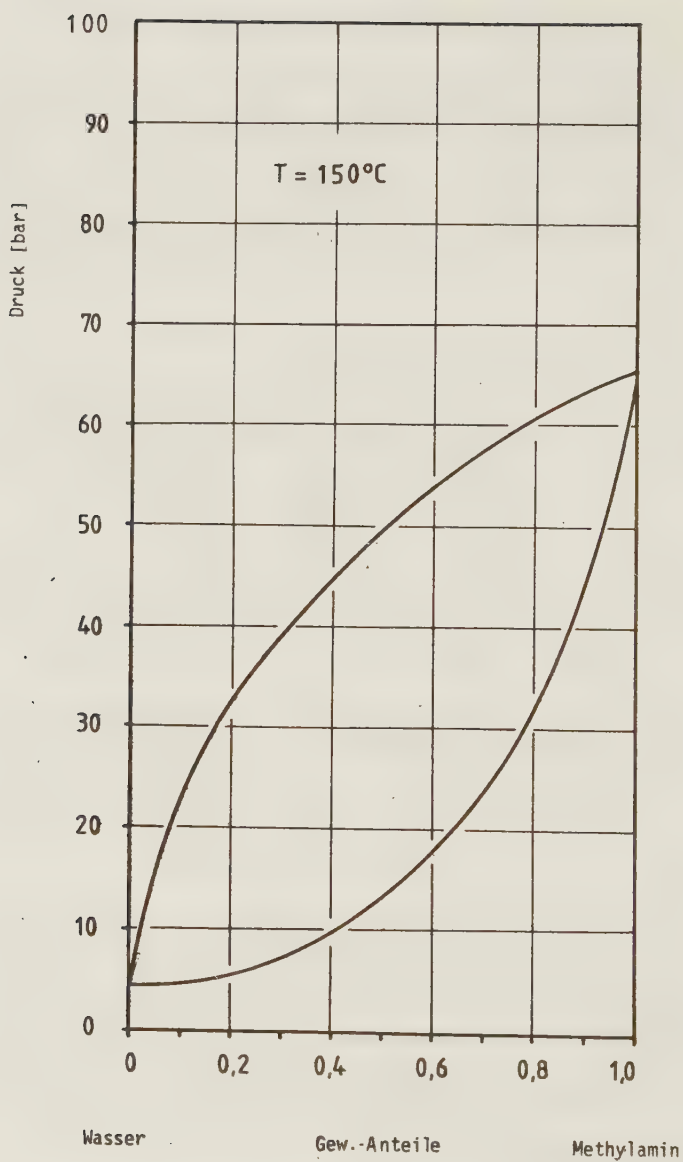


Abb. 16 Phasengleichgewicht des binären Systems Methylamin - Wasser bei 150°C .

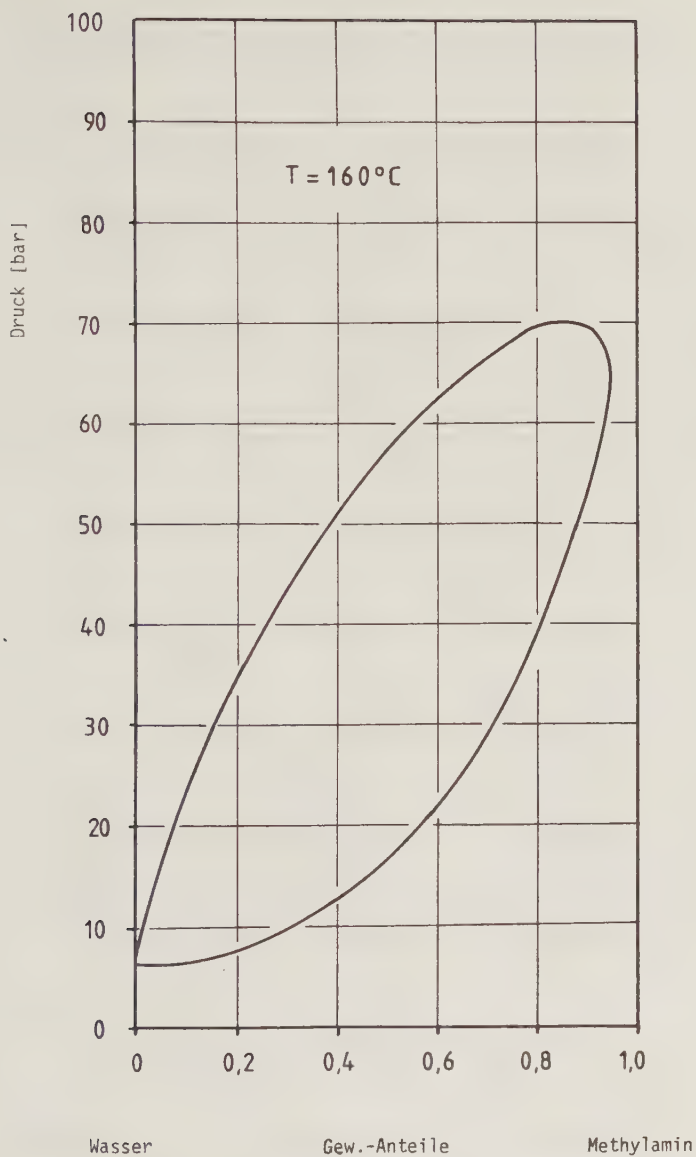


Abb. 17 Phasengleichgewicht des binären Systems Methylenamine - Wasser bei 160°C .

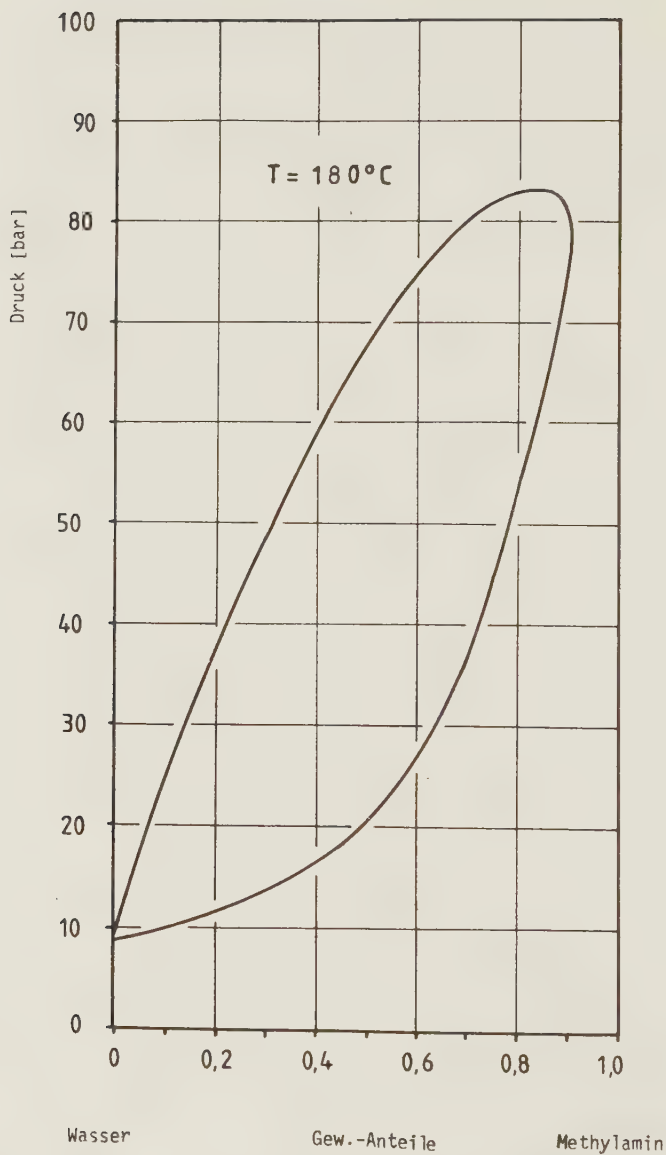


Abb. 18 Phasengleichgewicht des binären Systems Methylamin -Wasser bei 180°C .

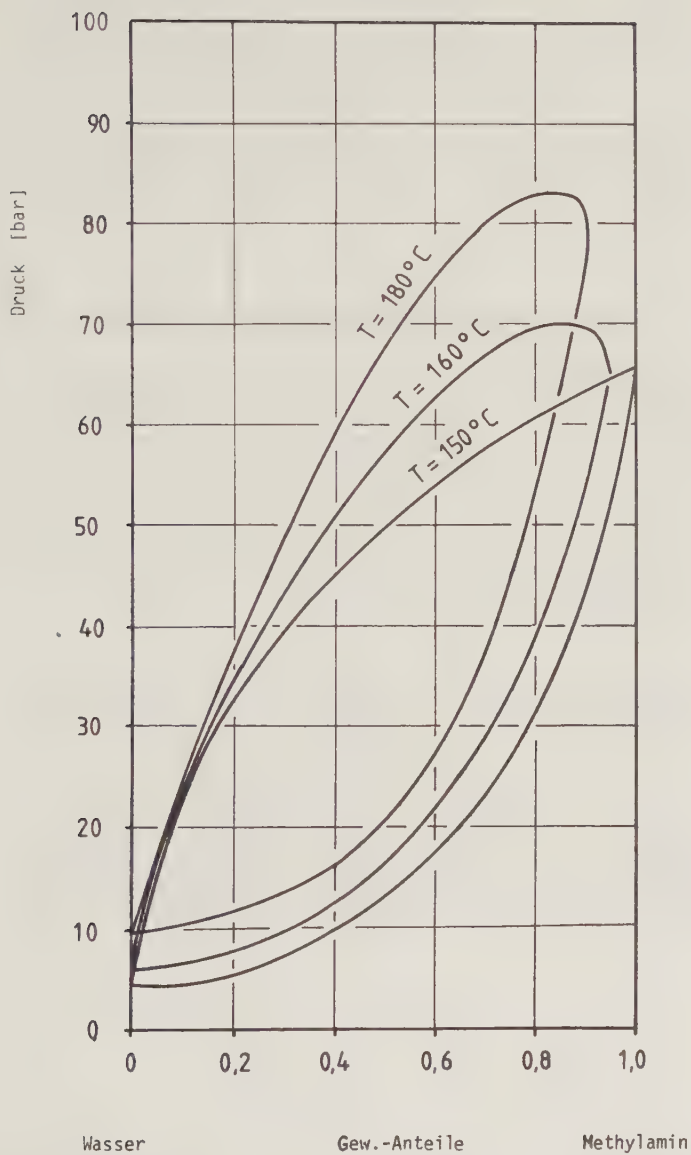


Abb. 19 Phasengleichgewichte des binären Systems Methylamin - Wasser bei 150, 160 und 180°C .

Beim binären System Methylamin-Wasser für 150 °C und 40 bar ergibt sich für die flüssige Phase mit einer Zusammensetzung von 67,8 Gew % Wasser und 32,2 Gew % Methylamin eine Dichte von 0,61 g/cm³ und für die koexistierende Gasphase mit 12,5 Gew % Wasser und 87,5 Gew % Methylamin eine Dichte von 0,10 g/cm³. Bei der Temperatur von 180 °C und dem Druck von 52 bar beträgt die Dichte der flüssigen Phase (Methylamingehalt 33,5 Gew %) 0,59 g/cm³ und die der koexistierenden Gasphase (Methylamingehalt 78,5 Gew %) 0,19 g/cm³.

9.2 Das quasibinäre System Methylaminlignin-Methylamin

Neben dem System Methylamin-Wasser wurden auch die Phasengleichgewichte im quasibinären System Methylaminlignin-Methylamin untersucht. In der Abb. 20 ist das quasibinäre Phasengleichgewicht zwischen Methylaminlignin und Methylamin bei 150 °C als Funktion des Druckes dargestellt. Die Phasengrenzlinien enden auf der Seite des Methylamins bei 68 bar. Aus der flüssigen Phase konnten für Drücke kleiner als 40 bar keine Proben entnommen werden, da die Probenahme kapillaren bei der Entspannung durch Ausfallen von Methylaminlignin sofort verstopften.

In der Abb. 21 ist dasselbe System bei 180 °C als Funktion des Druckes dargestellt. Auf der Seite des Methylamins hat sich das Zweiphasengebiet von der Ordinate abgelöst und besitzt die Form einer Schleife.

Die flüssige Phase konnte nur bis zu einem Druck von 55 bar erfaßt werden, weil wiederum bei der Entspannung große Verstopfungsprobleme im Probenahmesystem auftauchten. Nach dem Bisect-Verfahren ergibt sich der kritische Druck des Systems zu 96 bar und die kritische Zusammensetzung zu 78 Gew %.

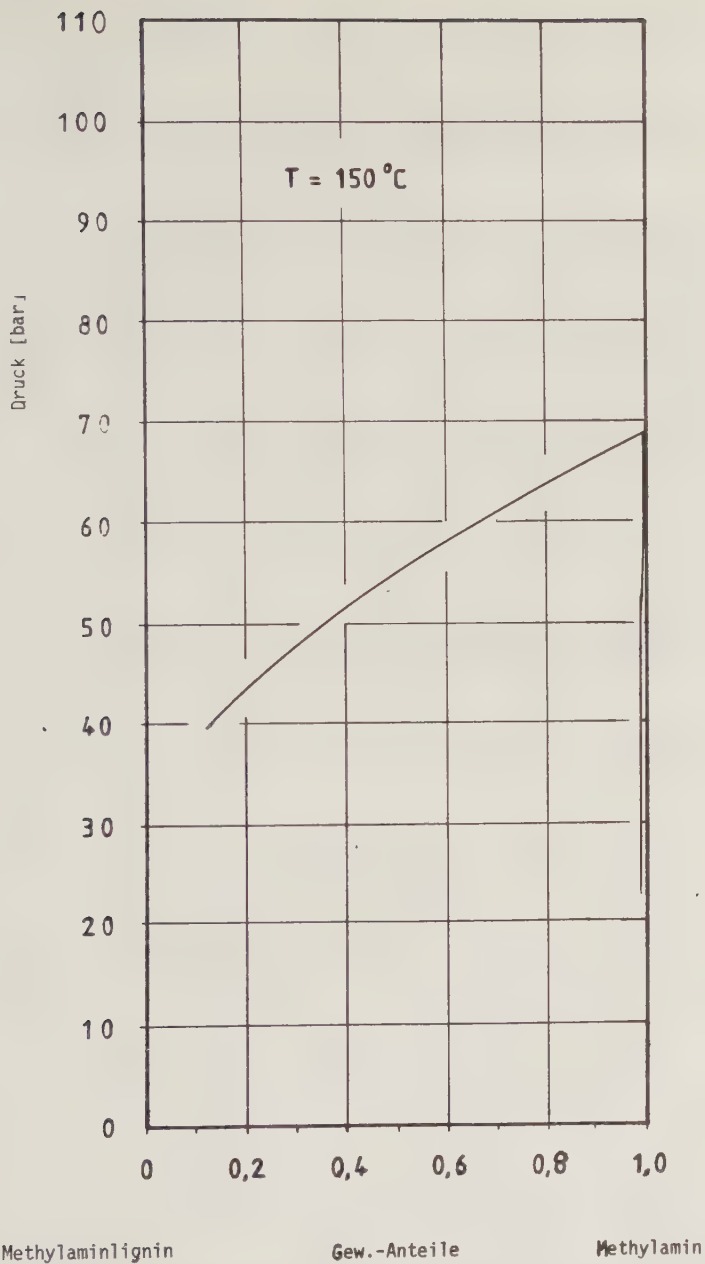


Abb. 20 Phasengleichgewicht des quasibinären Systems Methylamin-lignin - Methylamin bei 150°C .

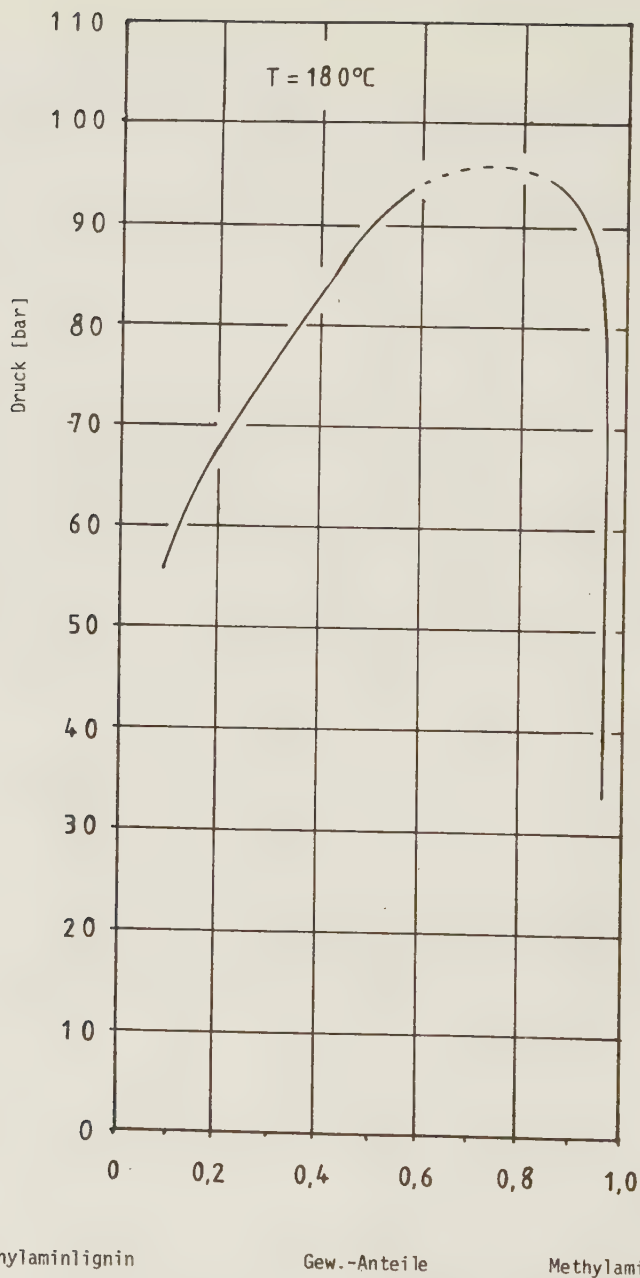


Abb. 21 Phasengleichgewicht des quasibinären Systems Methylamin-lignin - Methylamin bei 180°C .

9.3 Das quasiternäre System Methylaminlignin-Methylamin-Wasser

Die vermessenen pseudoternären Phasengleichgewichte sind in den Abb. 22 bis Abb. 27 dargestellt.

In der Abb. 22 ist das Phasengleichgewicht bei 180 °C und 52 bar wiedergegeben. Die Mischungslücke ist vom Typ 2. Die Steigung der Konnoden ist zur Ecke des Methylamins hin geneigt. Das bedeutet, daß in der flüssigen Phase eines Mischpunktes mehr Wasser enthalten ist, als in der dazugehörigen Gasphase. Erhöht man den Druck bei gleichbleibender Temperatur, so wird das Zweiphasengebiet kleiner und nimmt bei 85 bar die Form des Typs 1 an, wie es der Abb. 23 zu entnehmen ist. Bei 180 °C und 85 bar erstreckt sich das Zweiphasengebiet bis zu einem Wassergehalt von ca. 13 Gew %. Bei konstanter Temperatur verkleinert sich das Zweiphasengebiet mit wachsendem Druck weiter, wie Abb. 24 zeigt, in der das Phasengleichgewicht bei 180 °C und 87 bar dargestellt ist.

Um zu sehen, wie das Gleichgewicht bei konstantem Druck sich bei unterschiedlicher Temperatur verändert, wurde das Gleichgewicht bei 190 °C und 52 bar vermessen. Das Dreiecksdiagramm hierfür ist in der Abb. 25 dargestellt.

Vergleicht man das Zweiphasengebiet von Abb. 25 mit Abb. 22, so sieht man, daß sich das Zweiphasengebiet mit wachsender Temperatur ausdehnt.

Weiterhin wurde das Phasengleichgewicht des quasiternären Systems bei einer Temperatur von 200 °C und einem Druck von 87 bar gemessen. Die Ergebnisse sind in der Abb. 26 dargestellt. Bei dem Druck von 87 bar und 180 °C liegt ein Phasengleichgewicht vom Typ 1 vor. Die Erhöhung der Temperatur auf 200 °C bei 87 bar bewirkt, daß das Zweiphasengebiet in den Typ 2 übergeht. Der Umfang des Zweiphasengebietes nimmt gleichzeitig erheblich zu.

In der Abb. 27 ist das Phasengleichgewicht bei 150 °C und 40 bar dargestellt. Auch hier liegt ein Gleichgewicht vom Typ 2 vor.

Die für die Temperatur von 180 °C gemessenen Phasengleichgewichte im System Methylaminlignin, Methylamin und Wasser sind in der Abb. 28 in einem Prisma mit einem gleichseitigem Dreieck als Grundfläche zur Darstellung des Konzentrationsverlaufs und dem Druck als Ordinate aufgetragen. Die

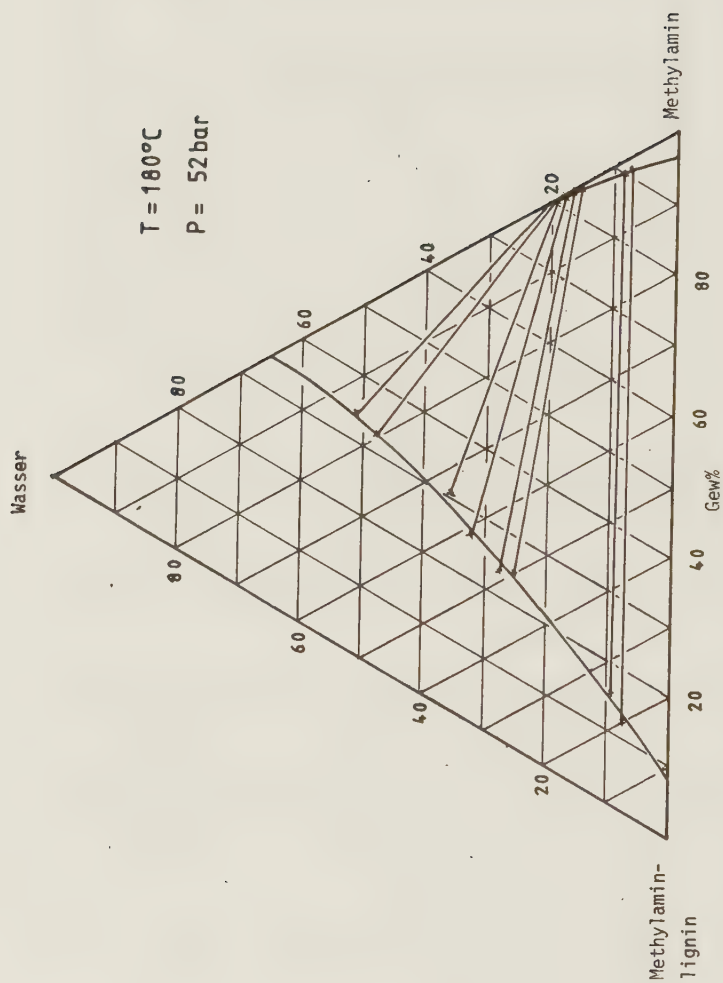


Abb. 22 Binodalcurve des quasiternären Systems Methylaminlignin - Methylamin - Wasser.

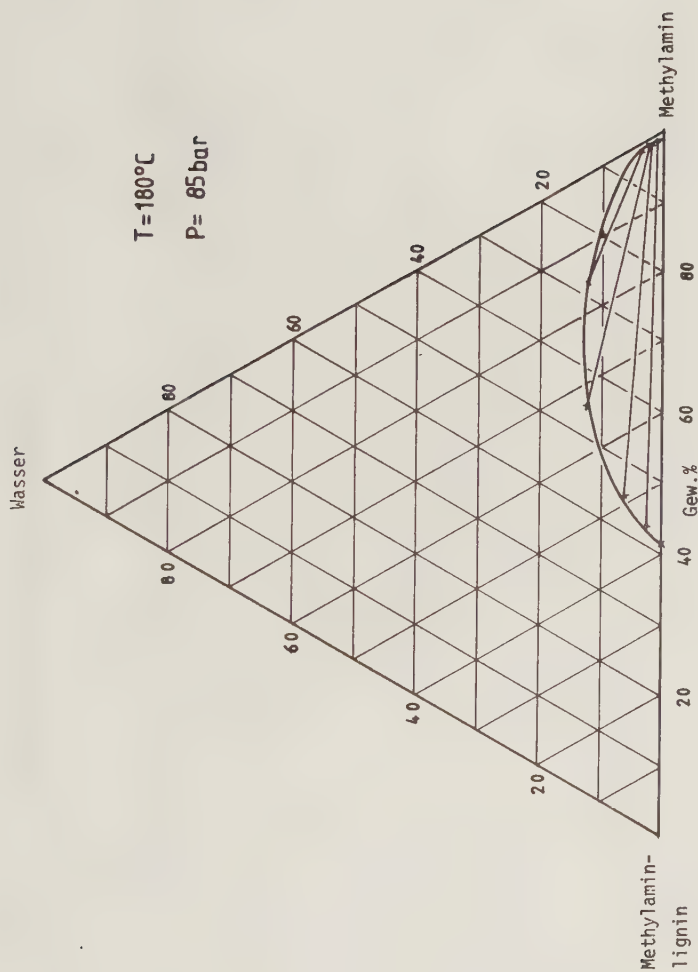


Abb. 23 Binodal kurve des quasitemären Systems Methylaminolignin - Methylamin - Wasser.

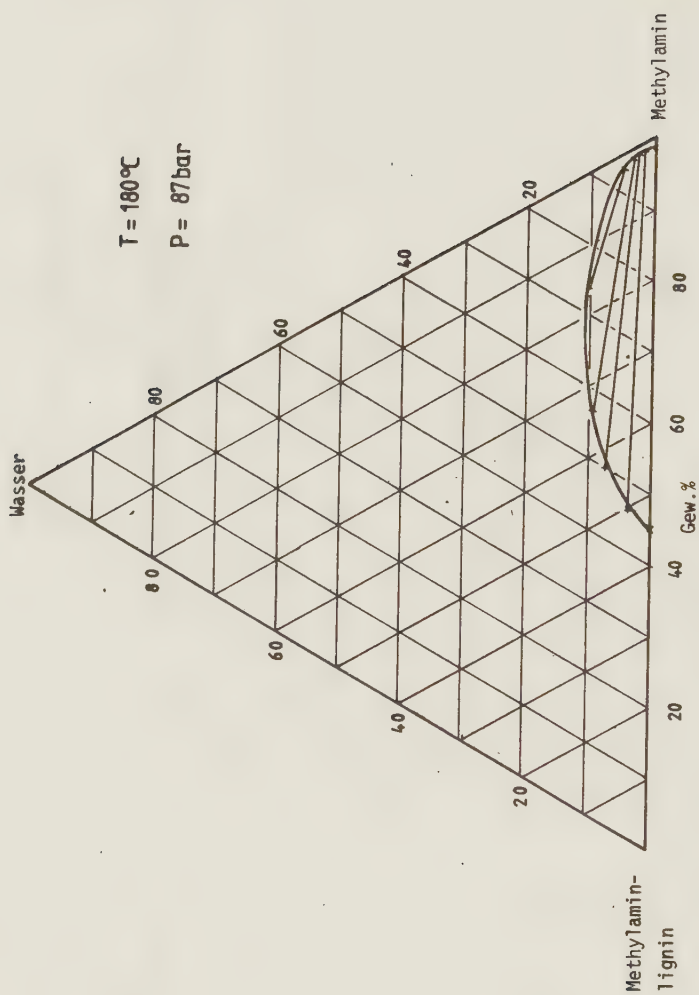


Abb. 24 Binodalkurve des quasiternären Systems Methylaminolignin - Methylamin - Wasser.

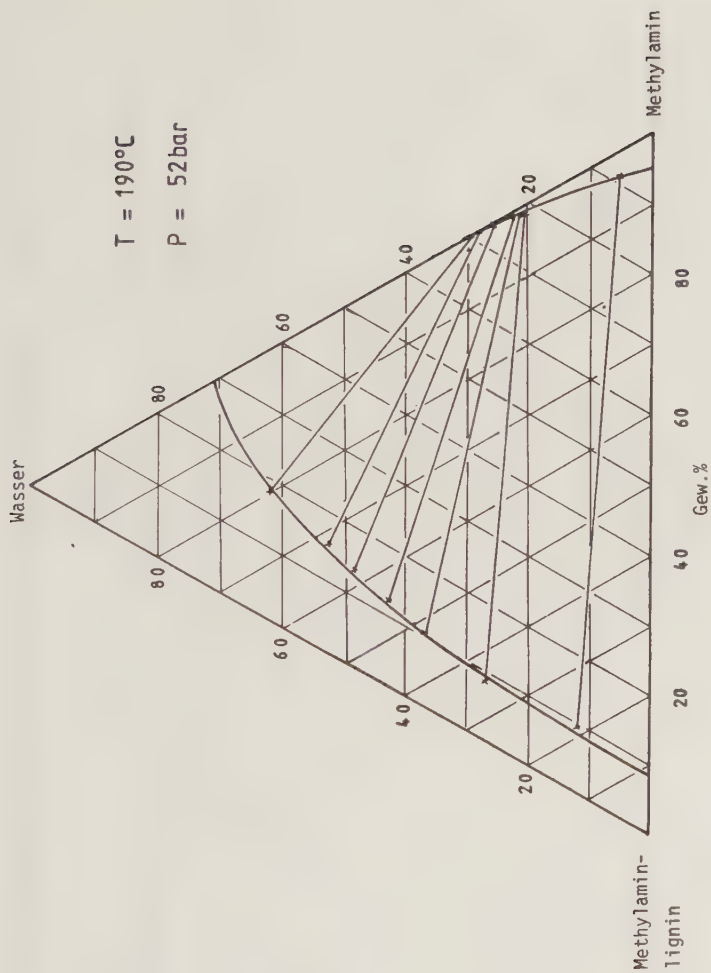


Abb. 25 Binodal Kurve des quasiternären Systems Methylaminlignin - Methylamin - Wasser.

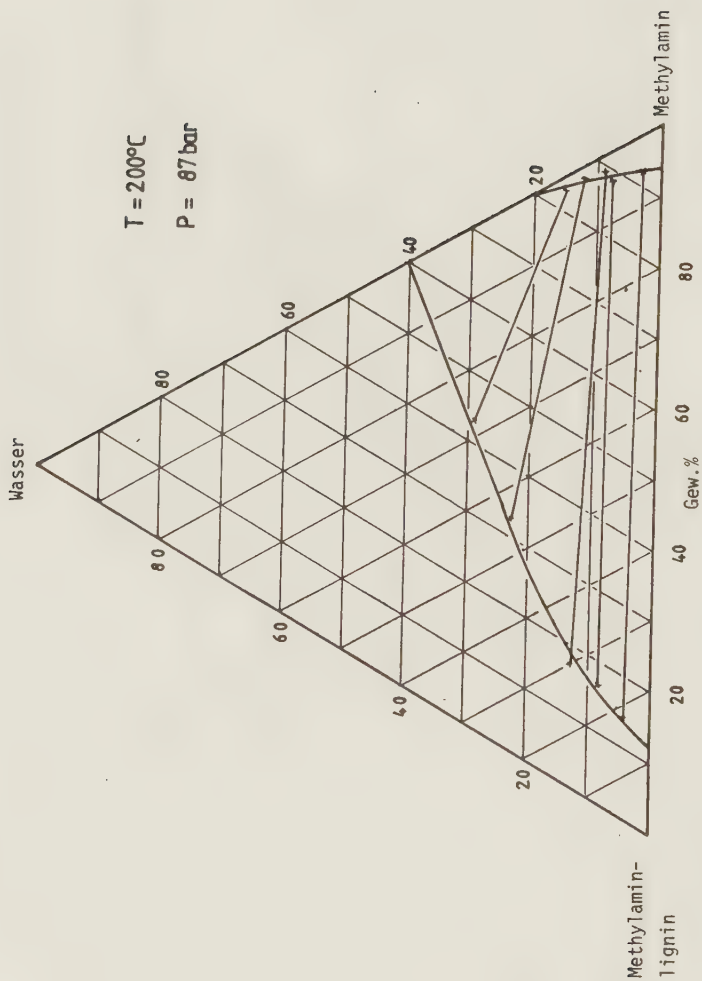


Abb. 26 Binodalkurve des quasitemären Systems Methylaminlignin - Methylamin - Wasser.

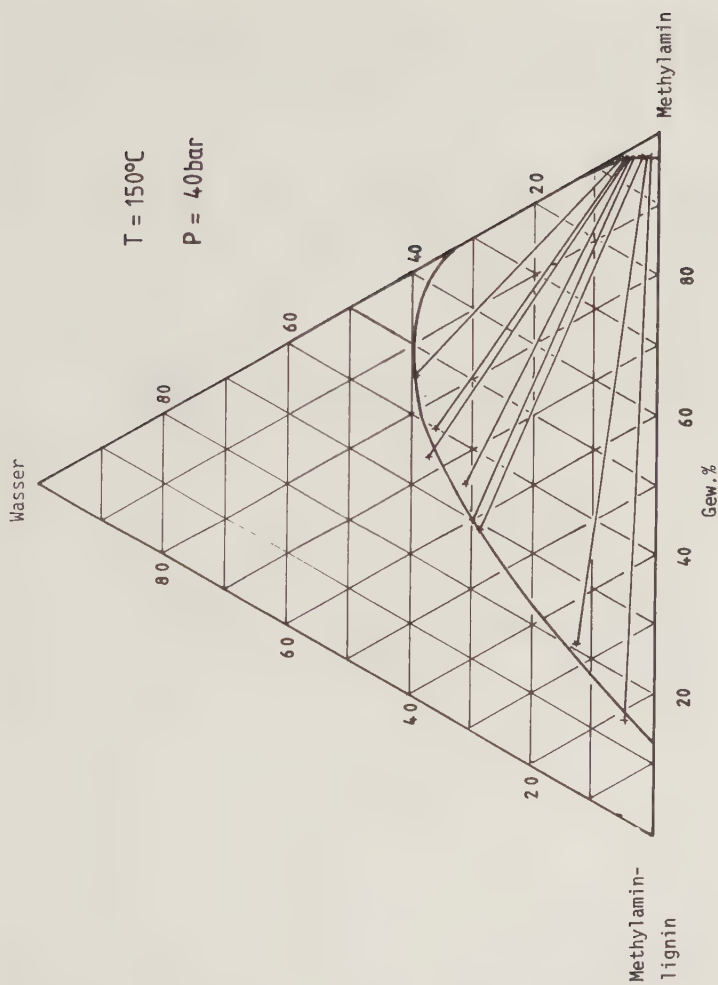


Abb. 27 Binodalkurve des quasiternären Systems Methylaminolignin - Methylamin - Wasser.

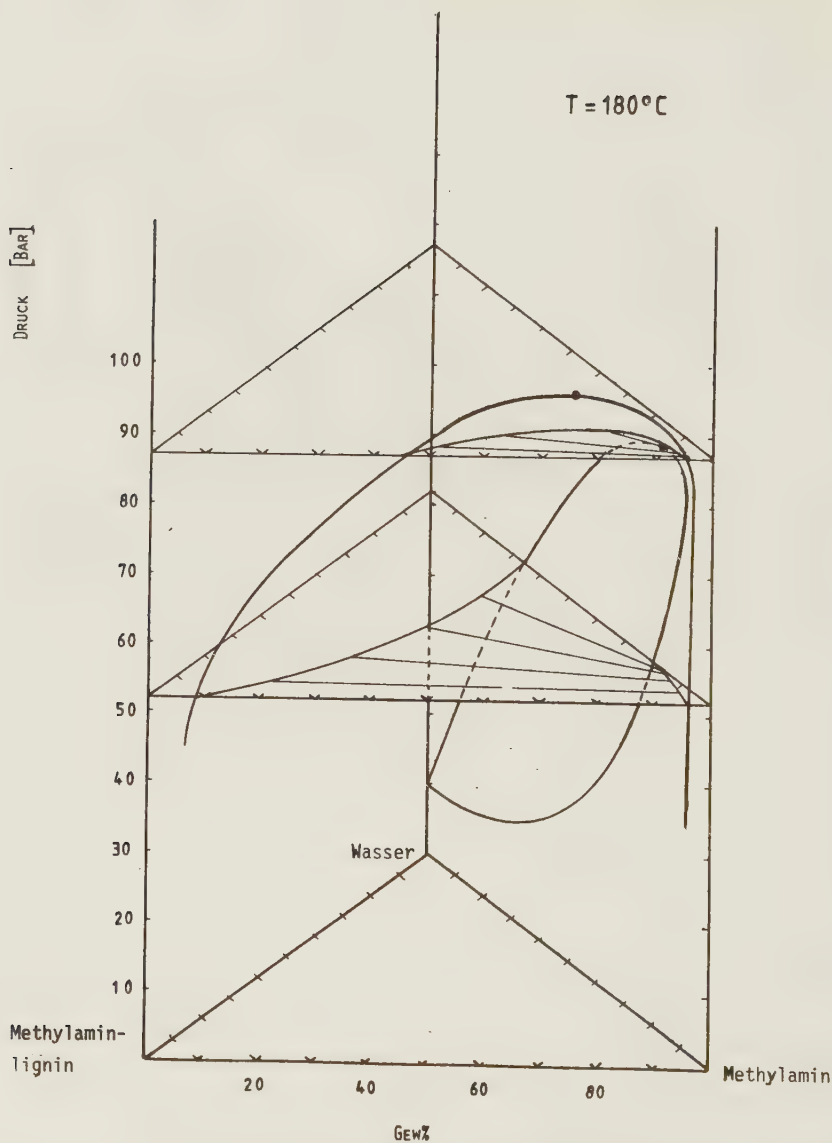


Abb. 28 P - x Diagramm des quasiternären Systems Methylaminlignin - Methylamin-Wasser bei 180°C .

Ecken des Prismas stellen die einzelnen reinen Komponenten dar. Im Prisma ist auf der vorderen Seite die Binodalkurve des binären Systems Methylaminlignin-Methylamin und auf der rechten Seitenfläche die des binären Systems Methylamin-Wasser eingezeichnet.

Die als Kreise gekennzeichneten Punkte stellen die kritischen Punkte der beiden beschriebenen binären Systeme dar. Als parallele Schnitte zur Grundfläche des Prismas sind die quasibinären Phasengleichgewichte für die Drucke 52 bar und 87 bar eingezeichnet.

Der Raum, der durch die eingezeichneten Phasengrenzlinien gebildet wird, stellt das Zweiphasengebiet des Systems bei einer Temperatur von 180 °C dar, wobei man sich die Phasengrenzen des ternären Systems als Stützlinien einer einhüllenden Phasengrenzfläche vorstellen muß.

10. Durchführung der diskontinuierlichen Extraktionsversuche von Fichtenholzspänen in einem Hochdruckgefäß

10.1 Beschreibung der Versuchsanordnung

Die Versuche zur Extraktion von Fichtenholzspänen wurden in einem Druckgefäß aus Edelstahl durchgeführt, dessen Volumen 100 ml betrug. Das Druckgefäß bestand aus einem Hochdruckrohr (siehe Abb. 28), welches mit einer Druckschraube und einem Metallring abgedichtet war. Das Druckrohr war auf eine Festigkeit von 500 bar bei 300 °C ausgelegt. Mittels eines Ringschlüssels konnte die Dichtschraube mühelos angezogen und wieder geöffnet werden. Auch nach oftmaligem Öffnen und Schließen traten keine Dichtprobleme auf.

Der Versuchsaufbau ist in der Abb. 30 schematisch dargestellt. Bei der Extraktion tauchte das Extraktionsgefäß in einen vollständig mit Siliconöl gefüllten, intensiv durchmischten Thermostaten. Die Temperaturkonstanz des Thermostaten wurde ständig überwacht. Die Temperaturschwankungen betrugen $\pm 0,25$ °C. Die Zuleitungen zu den einzelnen Komponenten wie Manometer, Methylaminpumpe und Wasserpumpe wurden sehr kurz gehalten und jeweils durch Ventile abgeschlossen, um das Totvolumen im Vergleich zum Reaktionsvolumen im Extraktionsgefäß möglichst klein zu halten. Als Pumpen für Methylamin und Wasser dienten die bei den Phasengleichgewichtsmessungen verwendeten. Die Zudosierung in das Extraktionsgefäß wurde in gleicher Weise wie bei den Phasengleichgewichtsmessungen gemessen. Der Druck im Extraktionsgefäß konnte mittels des zur Verfügung stehenden Manometers auf $\pm 0,5$ bar bestimmt werden.

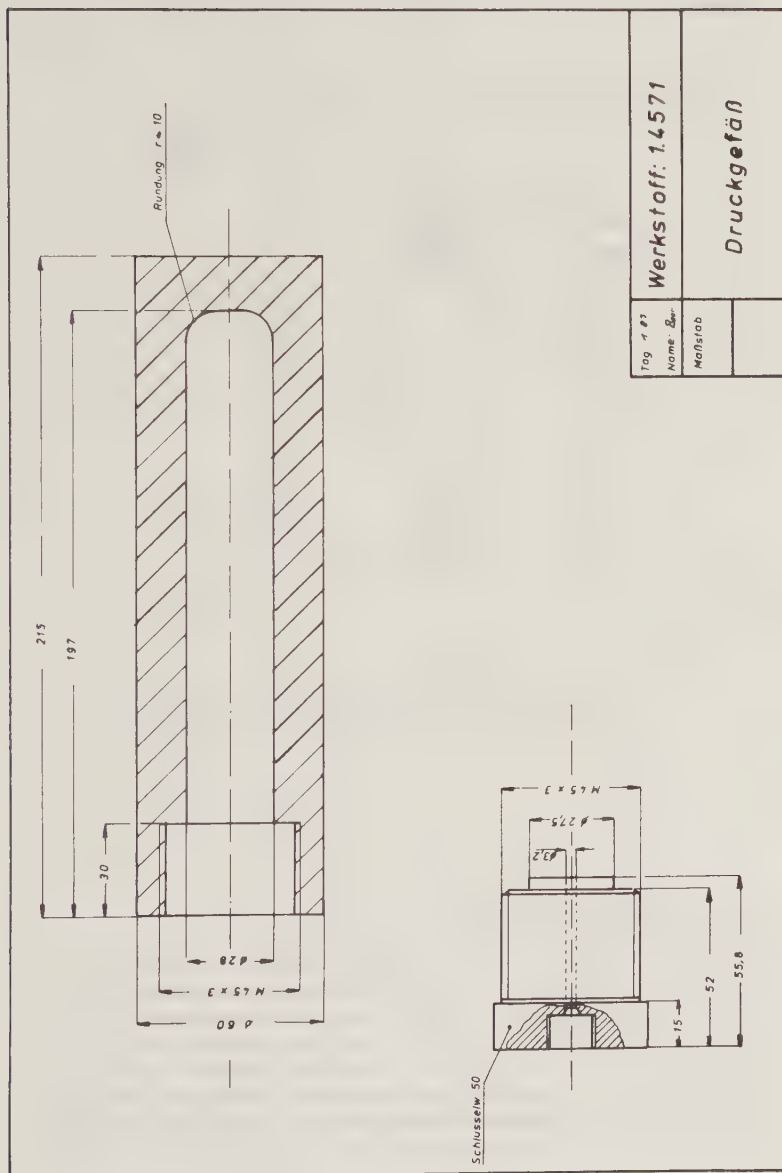


Abb. 29 Druckgefäß zur Extraktion von Fichtenholzspänen.

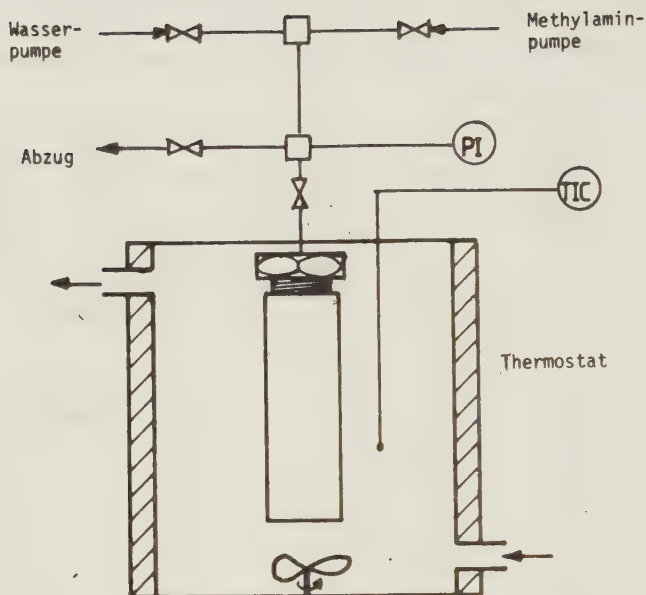


Abb. 30 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur diskontinuierlichen Extraktion von Fichtenholzspänen.

10.2 Versuchsdurchführung

Bei allen Versuchen wurden frische Fichtenholzspäne (*Picea excelsa*) verwendet, die vor dem Versuch in das Extraktionsgefäß eingewogen wurden. Nach Schließen des Gefäßes mittels Ringschlüssel wurde es an die Versorgungsleitungen angeschlossen und Wasser sowie Methylamin in der gewünschten Menge zudosiert. Anschließend wurde das Extraktionsgefäß in den Thermostaten gehängt. Innerhalb 10 Minuten hatte die Probe im Innern des Druckgefäßes die Bad-

temperatur angenommen. Dies wurde in einem Vorversuch bestimmt, wobei eine Aufheizkurve mittels eines in das Druckgefäß eingebrachten Thermoelementes aufgenommen wurde. Während der Extraktion wurde das Extraktionsgefäß alle 15 Minuten geschüttelt.

Nach Ablauf der Versuchszeit wurde das Druckgefäß aus dem Thermostaten gezogen und durch Tauchen in ein Becken mit kaltem Wasser abgeschreckt. Die Temperatur im Innern des Extraktionsgefäßes fiel dabei in 2 Minuten von 180 °C auf 90 °C. Somit konnte ein schneller Abbruch der Reaktion erreicht werden. Vor dem Öffnen des Gefäßes wurde der Überdruck über ein Ventil abgelassen und danach der gesamte Inhalt an behandeltem Holz in eine Soxhletapparatur überführt, wo der Anteil des bereits gelösten Lignins, der noch an den Spänen anhaftete, ausgewaschen wurde. Das auf diese Weise behandelte Holz wurde dann bei 105 °C im Vakuumtrockenschrank bei 10 Torr auf Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend analysiert.

10.3 Versuchsauswertung

Die eingesetzte Holzmenge wurde als aus zwei Hauptkomponenten bestehend betrachtet, nämlich den Ligninanteil und den Nichtligninanteil. Beim Nichtligninanteil wurde nicht weiter zwischen den α , β , γ -Cellulosen, Hemicellulosen und anderen Bestandteilen unterschieden.

Nach Beendigung des Versuches wurde die noch vorhandene Holzmenge gereinigt, getrocknet und ausgewogen. Die Differenz zwischen der Holzeinwaage am Beginn des Versuches und der noch vorhandenen Menge an festen Bestandteilen nach der Extraktion in Gew %, bezogen auf die eingesetzte Holzmenge, wird nachfolgend als Holzabnahme bezeichnet.

Der Gehalt an Lignin des Extraktionsrückstandes wird, bezogen auf den Extraktionsrückstand, als Restligningehalt definiert. Die Differenz zwischen der Ligninmenge im eingefüllten Holz und der Ligninmenge im Extraktionsrückstand, bezogen auf die eingesetzte Menge an Lignin, wird als Ligninabnahme in Gew % bezeichnet.

Der Nichtligninanteil und die Abnahme des Nichtligninanteils werden ebenfalls auf die Ausgangsmengen bezogen.

Da nicht nur das störende Lignin, sondern auch die im engen Holzverband mit dem Lignin vorkommenden Komponenten Cellulose und Hemicellulosen teilweise mit herausgelöst werden, ist es sinnvoll, eine Größe einzuführen, die die Ligninabnahme zur Abnahme der Nichtligninkomponenten ins Verhältnis setzt. Dieses Verhältnis wird mit Q bezeichnet, $Q = \text{Ligninabnahme} / \text{Abnahme von Cellulose und Hemicellulosen}$.

Im Folgenden wird Q als Selektivität bezeichnet. Bei Werten von Q , die größer als 1 sind, ist die Ligninabnahme größer als die Abnahme von Cellulose und Hemicellulosen, d.h. es ist eine Verminderung des Ligningehaltes im Holz durch die Extraktion gegeben. Ein möglichst hoher Wert von Q ist für die Cellulosegewinnung wünschenswert. Ist der Wert für Q gleich 1, so nehmen die Lignin- und die Nichtligninkomponenten in gleichem Maße ab. Ist der Wert für Q kleiner als 1, so werden vorwiegend Cellulose und Hemicellulosen extrahiert.

11. Ergebnisse der Extraktionsversuche mit überkritischem Extraktionsmittel

An Hand der gemessenen binären und quasibinären Phasengleichgewichte wurde der Extraktionsprozeß durch Variation der beim extraktiven Aufschluß wichtigen Einflußfaktoren untersucht.

11.1 Einfluß der Temperatur auf die Extraktion

Das Extraktionsmittel, mit dem die Temperaturabhängigkeit der Ligninextraktion untersucht wurde, bestand aus 82 Gew % Methylamin und 18 Gew % Wasser.

Wie aus den in Abb. 19 dargestellten Phasengleichgewichten im System Wasser-Methylamin hervorgeht, muß der Reaktionsdruck bei dieser Zusammensetzung mehr als 83 bar betragen, damit ein einphasiges, überkritisches Extraktionsmittel im Temperaturbereich von 150 - 180 °C vorliegt. Der Reaktionsdruck wurde bei allen Versuchen auf 110 bar eingestellt.

Da bei 195 °C keine Gleichgewichtsmessungen vorlagen, überzeugte man sich durch einen entsprechenden Versuch davon, daß das für die Versuche verwendete Gemisch aus Methylamin und Wasser bei 110 bar und 195 °C einphasig vorliegt.

Die Phasengleichgewichte im quasiternären System Methylaminlignin-Methylamin-Wasser zeigten, wie aus Abb. 28 hervorgeht, daß bei den Versuchsbedingungen der Extraktion auch das quasiternäre System einphasig ist. Infolge dessen kann das überkritische Extraktionsmittel mit großen Mengen an Methylaminlignin beladen werden. Die für diese Versuchsreihe eingesetzten Holzspäne hatten einen Feuchtigkeitsgehalt von 44 Gew %. Das Verhältnis von wasserfreiem eingesetzten Holz zu Extraktionsmittel betrug 1 : 20. Die Extraktionszeit betrug bei allen Temperaturen 3 Stunden. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Abb. 31 wiedergegeben.

Bei 120 °C ist der Restligningehalt im behandelten Holz mit 25,2 Gew % noch sehr hoch. Mit steigender Temperatur fällt er bis 195 °C auf 8,1 Gew % ab. Bei Temperaturen, die über 185 °C hinausgehen wird der Restligningehalt nur noch wenig vermindert. Entsprechend verläuft die Ligninab-

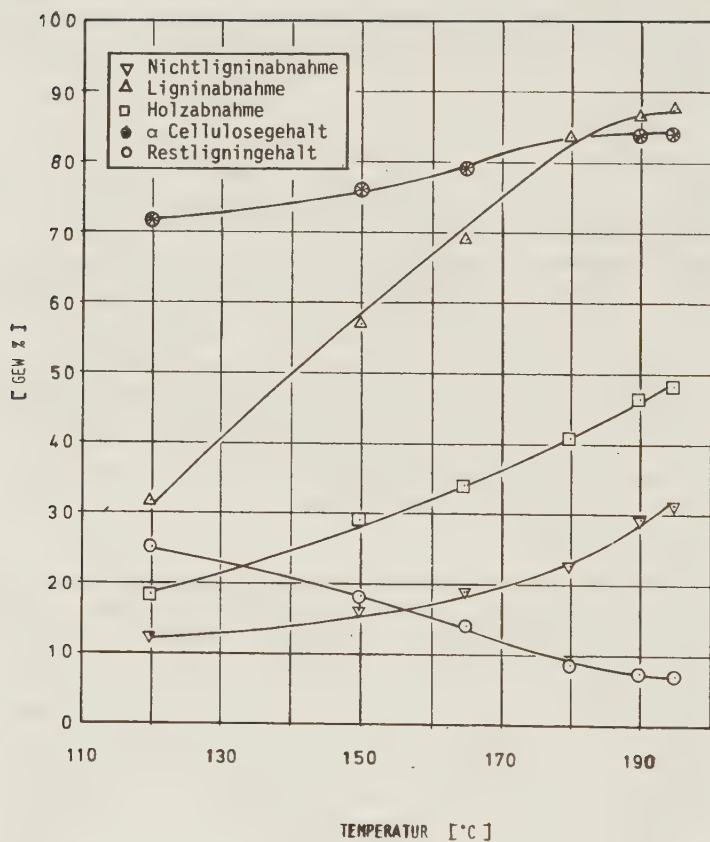


Abb. 31 Einfluß der Temperatur auf die Extraktion von Fichtenholzspänen ($p = 110$ bar, $\phi = 44$ Gew.%, $t = 3$ Stunden, 18 Gew.% Wasser in Methylamin).

nahme, die bis zu einer Temperatur von 185 °C schnell ansteigt und danach abflacht. Mit wachsender Temperatur nimmt die Abnahme der Nichtligninsubstanzen stärker zu.

Einen besseren Überblick über den Verlauf der Selektivität des Extraktionsprozesses gibt die Auftragung des Quotienten Q als Funktion der Temperatur in Abb. 32. Der Abbildung ist zu entnehmen, daß es für die Selektivität Q ein Maximum gibt, welches bei ca. 175 °C liegt. Der Wert Q beträgt dort ca. 3,8, was bedeutet, daß mehr Lignin als Nichtlignin aus dem Holz extrahiert wurde.

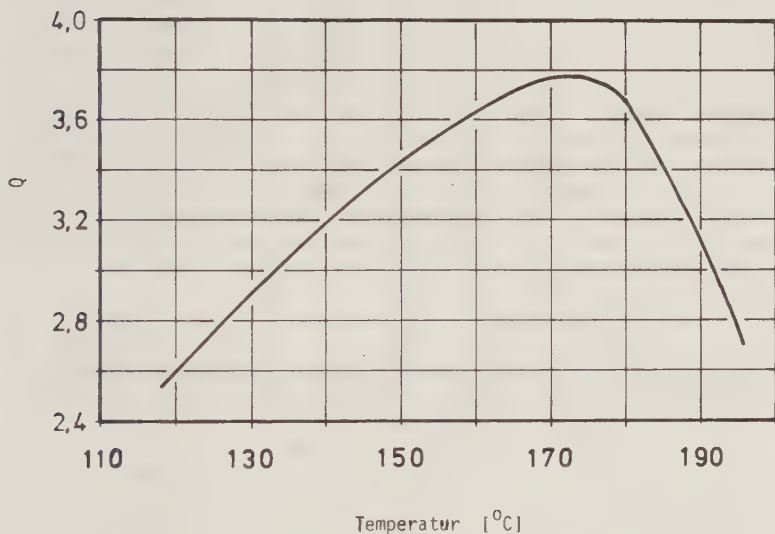


Abb. 32 Selektivität Q als Funktion der Temperatur ($p = 110$ bar, $\phi = 44$ Gew.%,
 $t = 3$ Stunden, 18 Gew.% Wasser in Methylamin).

Der Restligningehalt im behandelten Holz sollte möglichst gering sein. Ein bleichbarer Zellstoff muß weniger als 8 Gew % Restlignin besitzen. Vergleicht man die Abhängigkeit

des Restligningehaltes nach 3 Stunden mit der Selektivität als Funktion der Temperatur, so ergibt sich eine optimale Extraktionstemperatur von 180 °C. Einerseits ist hier die Extraktionsgeschwindigkeit noch ausreichend hoch (innerhalb von 3 Stunden kommt man mit dem Restligningehalt soweit herunter, daß ein bleichbarer Zellstoff vorliegt) und andererseits die Selektivität gegenüber Lignin hoch genug. Insgesamt dürfte das Temperaturgebiet zwischen 160 und 185 °C für die Extraktion mit einem Gemisch aus Wasser und Methyamin zu guten Ergebnissen führen.

Der Extraktionsrückstand aus den Versuchen wurde auf seinen Gehalt an α -Cellulose untersucht. Bei 180 °C betrug der Gehalt an α -Cellulose 83,5 Gew %. Der Gehalt an α -Cellulose bei 120 °C ist mit 71,8 Gew %, bezogen auf ligninfreien Extraktionsrückstand, relativ niedrig und erhöht sich mit zunehmender Temperatur bis auf einen Wert von 84,3 Gew % bei 195 °C. Der Anstieg des Gehaltes an α -Cellulose mit wachsender Temperatur ist darauf zurückzuführen, daß der Abbau der Hemicellulosen mit der Temperatur stärker ansteigt als der Abbau der Cellulose. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Erfahrung, daß die Hemicellulosen beim Holzaufschluß allgemein instabiler sind als die Cellulose.

11.2 Einfluß des Wassergehaltes im überkritischen Extraktionsmittel und der Holzfeuchte auf die Extraktion

Der Einfluß des Wassergehaltes im überkritischen Extraktionsmittel auf die Extraktion wurde bei drei verschiedenen Holzfeuchtigkeiten untersucht. In einer ersten Versuchsreihe dienten frische Fichtenholzspäne, die nur wenig an der Luft getrocknet wurden und einen Feuchtigkeitsgehalt von 44 Gew % hatten, als Ausgangsmaterial. Die Extraktionstemperatur betrug 180 °C und die Extraktionsdauer 3 Stunden, wobei ein Verhältnis von wasserfreiem Holz zu Extraktionsmittel von 1:20 eingehalten wurde. In der Abb. 33 sind der Restligningehalt, die Holzabnahme, die Nichtligninabnahme und die Ligninabnahme als Funktion des Wassergehaltes im Extraktionsmittel wiedergegeben.

Der Restligningehalt im extrahierten Holz durchläuft mit zunehmendem Wassergehalt im Extraktionsmittel ein Minimum, welches bei einem Wassergehalt von 17 Gew % und einen Restligningehalt von 8,3 Gew % liegt. Bei der Ligninabnahme ist ein deutliches Maximum zu erkennen, welches bei

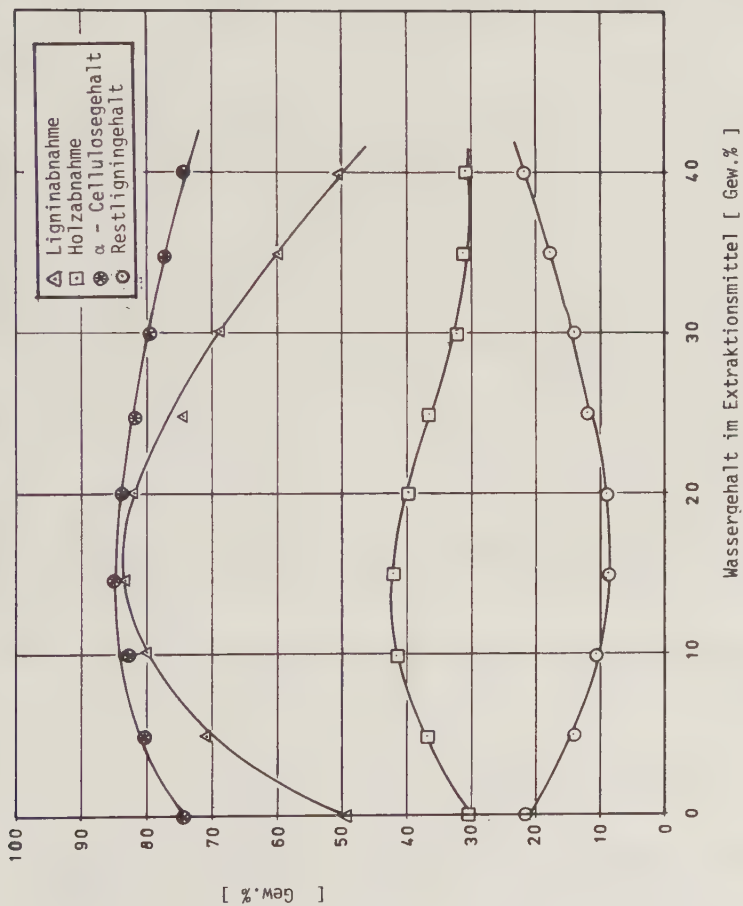


Abb. 33 Abhängigkeit der Extraktion vom Wassergehalt im Extraktionsmittel ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110 \text{ bar}$, $\phi = 44 \text{ Gew. \%}$, $t = 3 \text{ Stunden}$)

einem Wassergehalt im Extraktionsmittel von 17 Gew % und einer Ligninabnahme von 83,8 Gew % liegt. Die Abnahme der Gesamtholzmenge ist mit 43,2 Gew % bei ca. 13 Gew % Wassergehalt maximal. In der Abb. 33 ist noch zusätzlich der α -Cellulosegehalt des extrahierten Holzes eingetragen. Auch hier liegt ein Maximum vor, welches flacher ist als bei der Ligninabnahme. Das Maximum bei einem Gehalt von ca. 84 Gew % α -Cellulose wird im Bereich von ca. 17 Gew % an Wasser im Extraktionsmittel gefunden.

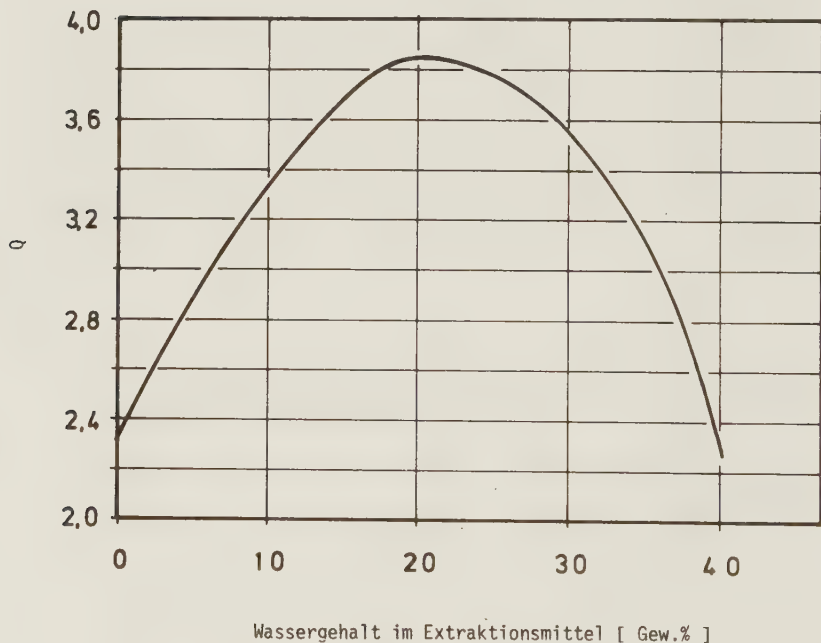


Abb. 34 Abhängigkeit der Selektivität Q vom Wassergehalt im Extraktionsmittel ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110 \text{ bar}$, $\phi = 44 \text{ Gew.}\%$, $t = 3 \text{ Stunden}$).

In Abb. 34 ist die Ligninselektivität gegen den Wassergehalt im Extraktionsmittel aufgetragen. Bei einem Wassergehalt des Extraktionsmittels von 20 Gew % hat die Selektivität ein Maximum. Die größte Selektivität für das Lignin wird bei einem Wassergehalt erreicht, der etwas höher ist als der Wassergehalt, bei dem der minimale Restligningehalt bei 3 Stunden (der größten Extraktionsgeschwindigkeit entsprechend) erreicht wird. Der günstigste Arbeitsbereich, bezogen auf die Selektivität, liegt zwischen 17 und 24 Gew % Wasser im Extraktionsmittel.

Als günstigster Wassergehalt des Extraktionsmittels bei einer Ausgangsfeuchte von 44 Gew % ergibt sich nach den dargestellten Ergebnissen ein Wert von ca. 17 - 20 Gew %.

Weiterhin wurde eine Versuchsreihe mit einer Feuchte der eingesetzten Fichtenholzspäne von 82 Gew % durchgeführt. Die Holzfeuchte ergab sich allein aus der im frischen Holz vorhandenen Wassermenge. Der Wassergehalt des Extraktionsmittels wurde systematisch variiert und alle anderen Versuchsparameter konstant gehalten. Die Extraktionsergebnisse mit diesem Einsatzholz in Abhängigkeit vom Wassergehalt im verwendeten Extraktionsmittelgemisch aus Methyamin und Wasser sind in der Abb. 35 dargestellt. Der Kurvenverlauf für die Ligninabnahme hat ein Maximum und der Restligningehalt im extrahierten Holz ein Minimum. Beide liegen etwa beim gleichen Wassergehalt von ca. 20 Gew %, wobei der minimale Restligningehalt ca. 7,5 Gew % und die dazugehörige Ligninabnahme ca. 85,4 Gew % beträgt. Die Holzabnahme ist bei einem Wassergehalt des Extraktionsmittels maximal, bei dem die größte Ligninauflösung stattfindet.

Der α -Cellulosegehalt durchläuft bei einem Ausgangsprodukt von 82 Gew % Feuchte in Abhängigkeit vom Wassergehalt im Extraktionsmittel kein Maximum, sondern nähert sich asymptotisch dem Wert von etwa 88 Gew %.

In der Abb. 36 ist der Q-Wert über den Wassergehalt im Extraktionsmittel aufgetragen.

Das Maximum der Selektivität im Bereich von 18 bis 22 Gew % Wassergehalt im Extraktionsmittel ist größer als 4,2 und um etwa 0,5 gegenüber einer Holzfeuchte von 44 Gew % erhöht. Das Selektivitätsmaximum liegt im Bereich der größten Lösegeschwindigkeit zwischen 18 und 22 Gew % Wassergehalt.

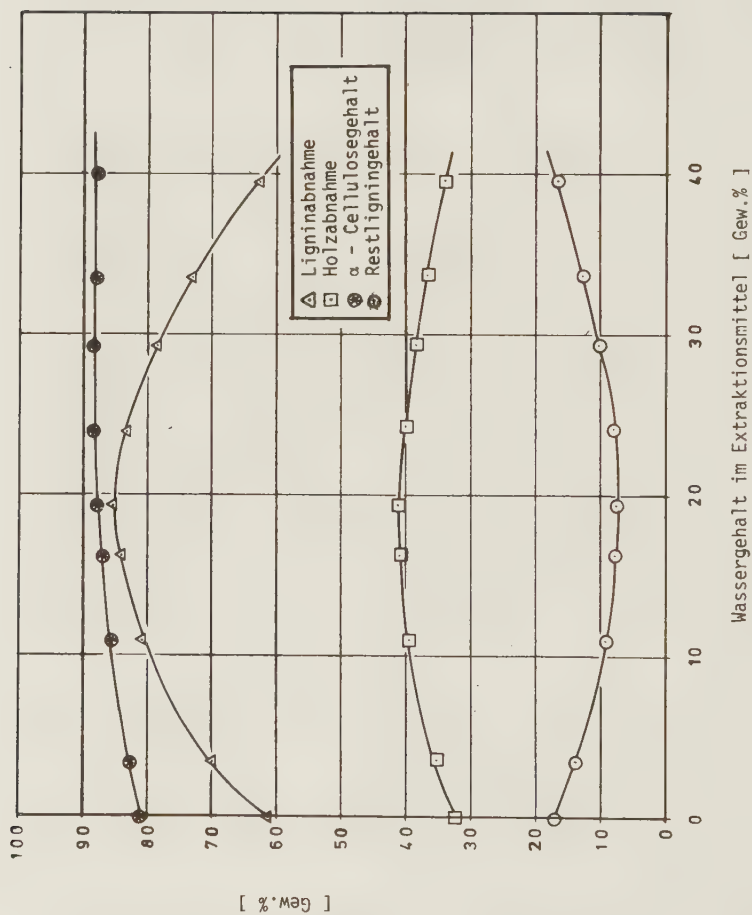


Abb. 35 Abhängigkeit der Extraktion vom Wassergehalt im Extraktionsmittel ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110 \text{ bar}$, $\phi = 62 \text{ Gew.}\%$, $t = 3 \text{ Stunden}$).

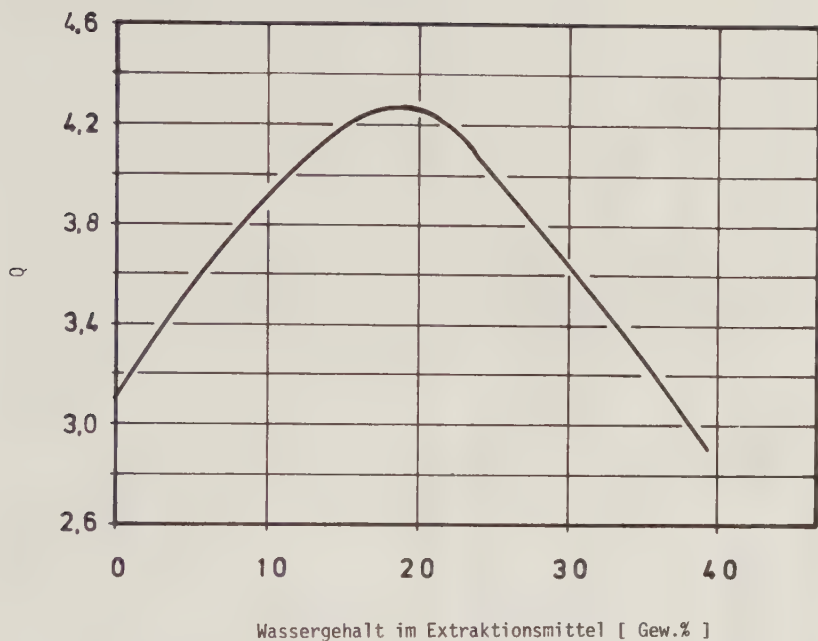


Abb. 36 Abhängigkeit der Selektivität Q vom Wassergehalt im Extraktionsmittel
($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110 \text{ bar}$, $\phi = 62 \text{ Gew.}\%$, $t = 3 \text{ Stunden}$).

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Holzfeuchte auf 80 Gew. % gesteigert. Dies wurde durch gleichmäßiges Befeuchten der Holzspäne mit Wasser bei Raumtemperatur über 24 Stunden erreicht. Die Versuchsdurchführung entsprach den beiden vorangegangenen Meßreihen. Die Meßergebnisse sind in der Abb. 37 wiedergegeben.

Der Restligningehalt wurde innerhalb der Extraktionszeit von 3 Stunden durch das Vorquellen weiter reduziert. Er durchläuft ein flaches Minimum, die Ligninabnahme ein Maximum bei einem Wassergehalt im Extraktionsmittel bei

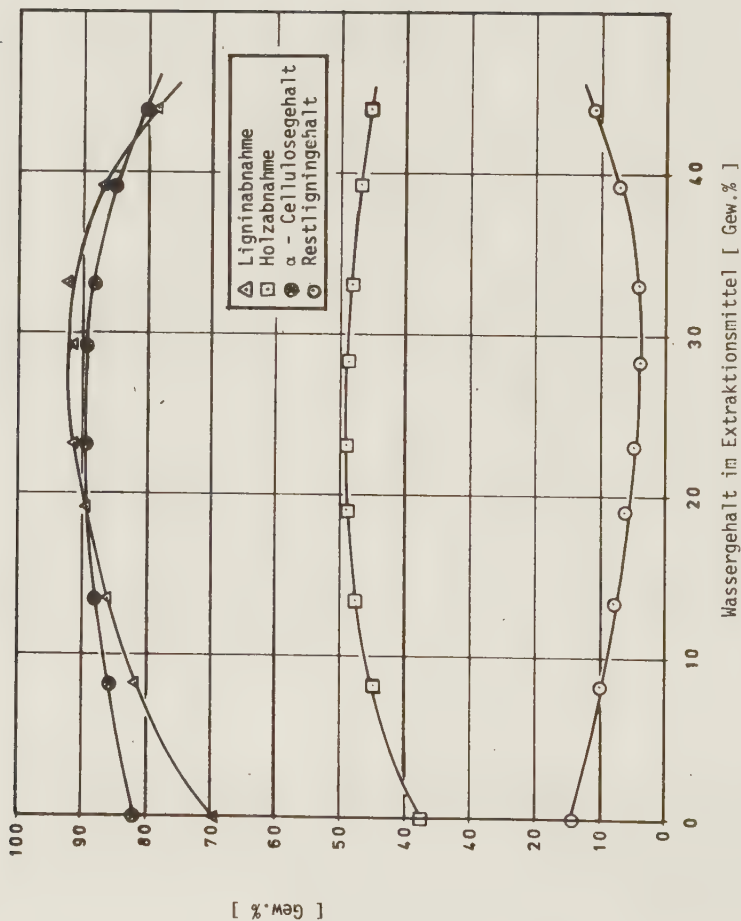


Abb. 37 Abhängigkeit der Extraktion vom Wassergehalt im Extraktionsmittel ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110$ bar, $\phi = 80$ Gew.%, $t = 3$ Stunden).

etwa 32 Gew %. Der Restligningehalt nach 3 Stunden ist mit 4,4 Gew % sehr gering. Einhergehend mit der größeren Ligninabnahme ist eine gegenüber den anderen Holzfeuchten erhebliche Steigerung der Holzabnahme. Der α -Cellulosegehalt bei dem 80 Gew % feuchten Holz ist nach der Extraktion im Vergleich zu den anderen Holzfeuchten am größten und besitzt mit 89,8 Gew % bei ca. 27 Gew % Wassergehalt sein Maximum. Die Selektivität der Extraktion als Funktion des Wassergehaltes im Extraktionsmittel ist in Abb. 38 dargestellt.

Es wird ein Maximum bei einem Wassergehalt von etwa 32 Gew % im Extraktionsmittel erreicht. Dieses Maximum ist zur Seite fallenden Wassergehaltes relativ schwach abfallend, d.h. schwach unsymmetrisch. Die maximale erreichte Selektivität ist um eins geringer als bei einem Feuchtigkeitsgehalt des Holzes von 64 Gew %.

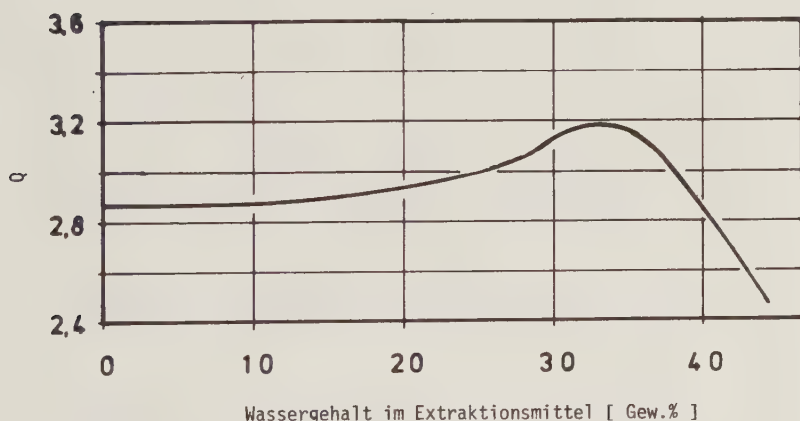


Abb. 38 Abhängigkeit der Selektivität Q vom Wassergehalt im Extraktionsmittel ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110 \text{ bar}$, $\phi = 80 \text{ Gew.}\%$, $t = 3 \text{ Stunden}$).

Die im Rückstand enthaltene α -Cellulose war bei allen drei Versuchsreihen im Gebiet des Selektivitätsmaximums etwa gleich. Die größere Holzabnahme bei höheren Holzfeuchten ist daher im Wesentlichen auf einen verstärkten Abbau der Hemicellulosen und des Ligningehaltes zurückzuführen.

11.3 Einfluß der Extraktionszeit

In den folgenden Versuchsreihen wurde der zeitliche Ablauf des extraktiven Holzaufschlusses mit Hilfe von Gemischen aus Wasser und Methylamin untersucht. Als Ausgangssubstanz dienten dabei Fichtenholzspäne mit einer Feuchte von 44 Gew %. Das Verhältnis von wasserfreiem Holz zu Extraktionsmittel betrug 1:20, die Extraktionstemperatur 180 °C und der Druck 110 bar. Als Extraktionsmittel wurde ein Gemisch aus 17 Gew % Wasser und 83 Gew % Methylamin verwendet, welches sich bei einer Holzfeuchte von 44 Gew % als vorteilhaft herausstellte. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abb. 39 dargestellt.

Der Restligningehalt sinkt zunächst schnell ab. Im Verlauf der weiteren Extraktion geht die Abnahme des Restligningehaltes langsamer vonstatten. Die Ligninabnahme verläuft entsprechend, zunächst schnell und flacht dann ab. In der Abb. 39 ist mit ● gekennzeichnet auch der Verlauf des α -Cellulosegehaltes im behandelten Holz über die Zeit eingetragen. Nach 2 Stunden Versuchszeit nimmt der α -Cellulosegehalt einen relativ konstanten Wert von ca. 84 Gew % an.

Die Nichtligninabnahme und die Holzabnahme nehmen einen ähnlichen Verlauf. Die Selektivität als Funktion der Zeit ist in Abb. 40 dargestellt.

Sie durchläuft in der Gegend von zwei Stunden ein Maximum. Zwischen einer und 3 1/4 Stunden liegt die Selektivität oberhalb von 3,8. Nach ca. 3 1/4 Stunden fällt der Q-Wert relativ stark ab. Der Restligningehalt verringert sich mit zunehmender Extraktionszeit nur noch sehr wenig. Die Abnahme des Feststoffes und des Nichtligningehaltes nimmt weiter zu. Nach einer Extraktionszeit von etwa 3 1/2 Stunden erreicht der Restligningehalt des extrahierten Holzes den Wert von ca. 8 Gew %, der für eine weitere Verarbeitung schon ausreichen würde. Die Selektivität beträgt zu diesem Zeitpunkt 3,4 und wäre damit noch relativ günstig.

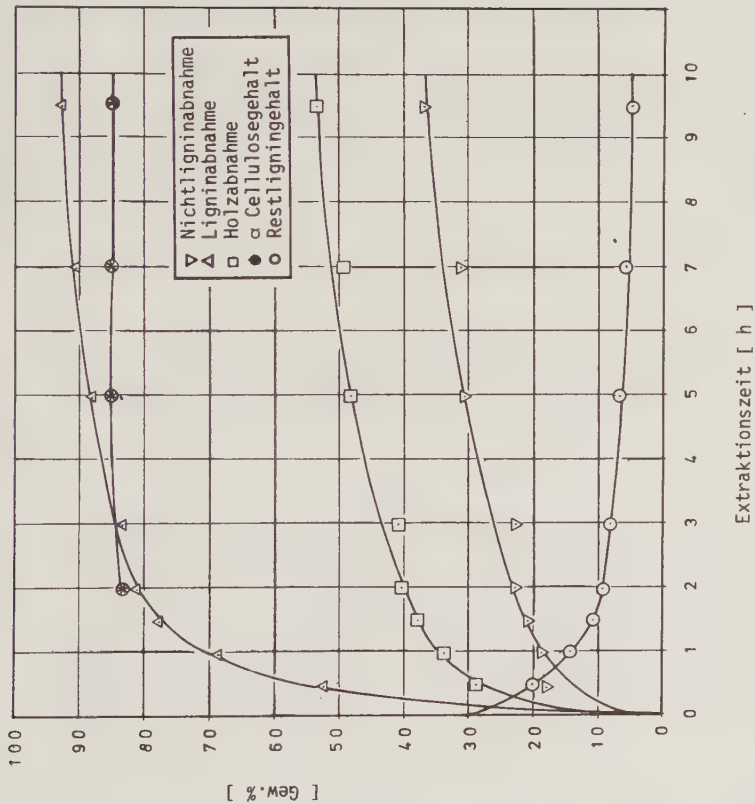


Abb. 39 Einfluß der Extraktionszeit bei der Extraktion von Fichtenholzspänen
 ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110 \text{ bar}$, $\phi = 44 \text{ Gew.}\%$, $17 \text{ Gew.}\%$ Wasser in Methylamin).

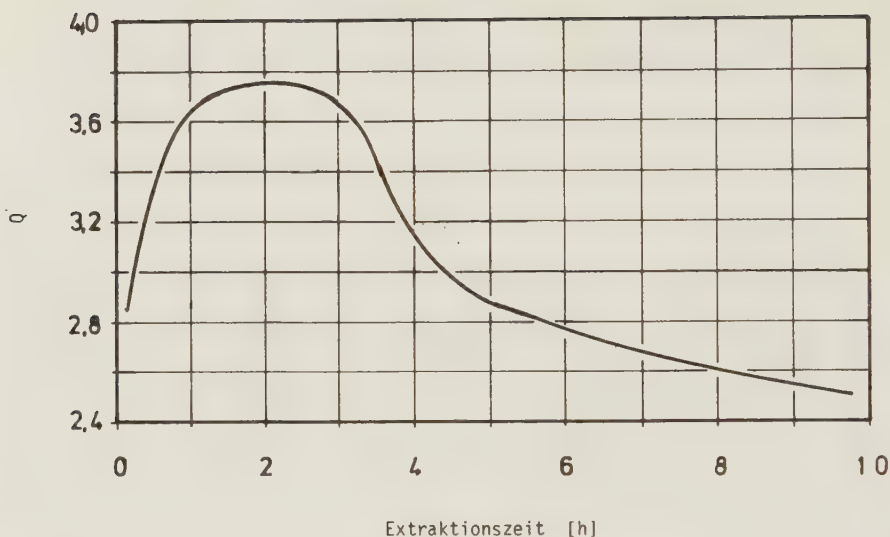


Abb. 40 Abhängigkeit der Selektivität Q von der Extraktionszeit ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110$ bar, $\phi = 44$ Gew.%, 17 Gew.% Wasser in Methylamin).

In Abb. 41 ist der Logarithmus des Restligningehaltes als Funktion der Extraktionszeit aufgetragen. Es ergibt sich ein Kurvenzug, der aus zwei geraden Abschnitten mit unterschiedlichen Steigungen zusammengesetzt ist. Somit verläuft der extraktive Holzaufschluß formal nach 1. Ordnung. Offenbar liegen zwei Extraktionsschritte vor, von denen der erste Abschnitt des Aufschlusses limitierende Teil schneller abläuft als der zweite Abschnitt limitierende Teil des Prozesses. In dem ersten Teilabschnitt, der sog. Hauptdelignifizierung, der bis zu einer Extraktionszeit von ca. 1,5 Stunden geht, sinkt der Restligningehalt schnell ab. Die Geschwindigkeitskonstante für den ersten Abschnitt ergibt sich zu $0,055 \text{ min}^{-1}$. Die langsamere Extraktion vom Knick bei 1,5 Stunden an wird Restdelignifizierung genannt. Die Reaktionsgeschwindigkeit für diesen Abschnitt ergibt sich zu $0,006 \text{ min}^{-1}$.

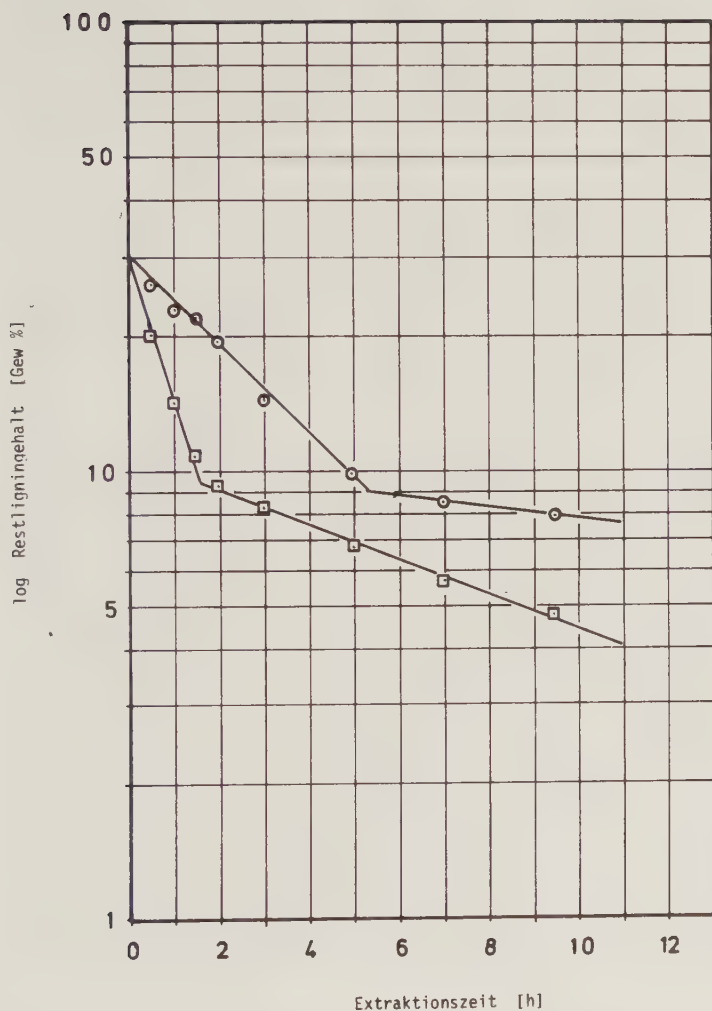


Abb. 41 Logarithmus des Restligningehaltes in Abhängigkeit von der Extraktionszeit ($\square$ $T = 180^{\circ}\text{C}$, $\circ$ $T = 165^{\circ}\text{C}$, $p = 110$ bar, $\phi = 44$ Gew.%, 17 Gew.% Wasser in Methylamin).

In einer weiteren Versuchsreihe wurde bei 185 °C die Extraktion als Funktion der Zeit untersucht. Die übrigen Versuchsparameter waren dabei die gleichen wie bei dem Versuch bei 180 °C (Druck 110 bar, Holzfeuchte der eingesetzten Fichtenholzspäne 44 Gew %, Holz: Lösungsmittel-Verhältnis 1:20, 17 Gew % Wasser in Methylamin). Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der Abb. 42 dargestellt. Der typische Verlauf für den Restligningehalt, nämlich ein schneller Abfall am Anfang und dann eine Verlangsamung, ist auch in diesem Fall deutlich zu erkennen. Die Ligninabnahme steigt ebenfalls im ersten Abschnitt sehr schnell und verlangsamt sich mit zunehmender Extraktionszeit beträchtlich. Während sie bei der Temperatur von 180 °C noch 9 1/2 Stunden den Wert von 92,7 Gew % erreichte, betrug sie bei 185 °C nur noch 86,3 Gew %. Auch die Holzabnahme bei dieser Extraktionszeit war bei 185 °C um ca. 5 Gew % niedriger als bei 180 °C.

In Abb. 41 ist neben den Versuchen bei 180 °C der Logarithmus des Restligningehaltes bei 185 °C gegen die Zeit aufgetragen. Der charakteristische Verlauf aus Hauptdelignifizierung und Restdelignifizierung des Holzaufschlusses liegt auch hier vor. Sowohl im ersten Abschnitt der Hauptdelignifizierung als auch bei der Restdelignifizierung verläuft der Aufschluß formal nach erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante des ersten schnellen Schrittes ergibt sich zu $0,017 \text{ min}^{-1}$ und die des zweiten langsamen Schrittes zu $0,002 \text{ min}^{-1}$. Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten bei 180 °C und 185 °C, so sieht man, daß sowohl für die Hauptdelignifizierung als auch für die Restdelignifizierung die jeweilige Konstante bei der höheren Temperatur um ca. das Dreifache größer ist.

Neben den unterschiedlichen Steigungen der Geraden in der Abb. 41 ist noch die Tatsache bemerkenswert, daß der Übergang vom ersten in den zweiten Teilschritt der Extraktion bei 180 °C nach wesentlich kürzerer Zeit, nämlich 1,5 Stunden erfolgt als bei 185 °C, wo dies nach ca. 3,5 Stunden erst passiert. Der Restligningehalt liegt bei den Temperaturen zum Zeitpunkt des jeweiligen Knickes bei ca. 9 Gew %.

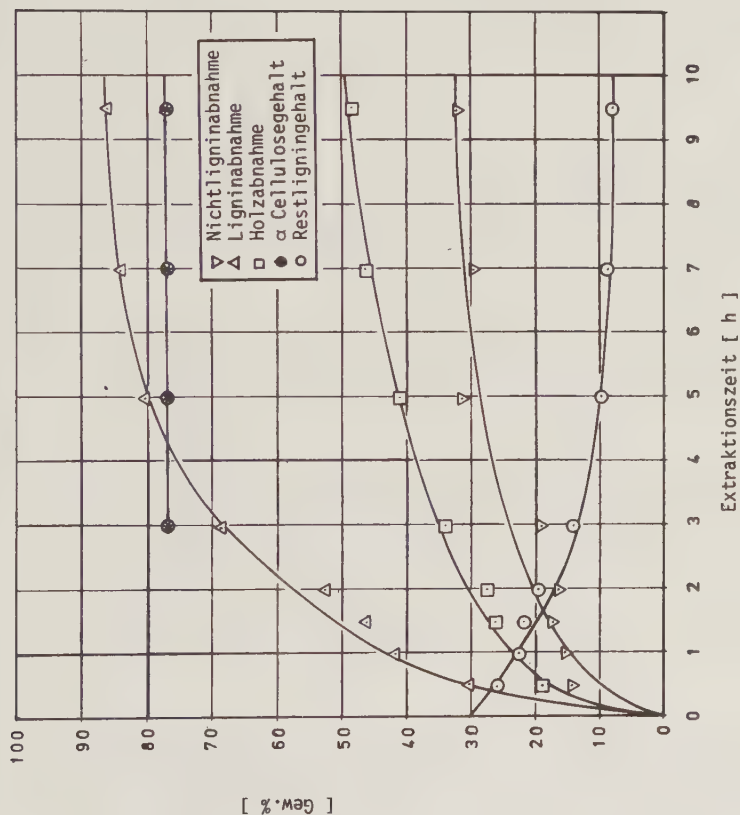


Abb. 42 Einfluß der Extraktionszeit bei der Extraktion von Fichtenholzspänen
($T = 165^{\circ}\text{C}$, $p = 110 \text{ bar}$, $\phi = 44 \text{ Gew.}\%$, $17 \text{ Gew.}\%$ Wasser in Methylamin).

Aus den Daten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei 165 °C und 180 °C kann sowohl für die Haupt- als auch für die Restdelignifizierung die Aktivierungsenergie ermittelt werden.

Die Beziehung für die Arrheniussche Aktivierungsenergie lautet:

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}$$

wobei E die Aktivierungsenergie in [J mol⁻¹], T_{1,2} die Temperaturen in [°K], K_{1,2} die Geschwindigkeitskonstanten in [min⁻¹] und R die allgemeine Gaskonstante in [J K⁻¹mol⁻¹] R = 8,3143 [J K⁻¹mol⁻¹] bedeuten.

Für den ersten Teilschritt, der Hauptdelignifizierung wird eine Arrheniussche Aktivierungsenergie von 130,88 · 10³ [J mol⁻¹] und für den zweiten Schritt der Restdelignifizierung von 122,72 · 10³ [J mol⁻¹] erhalten.

Aus den Versuchen bei verschiedenen Holzfeuchten geht hervor, daß mit zunehmendem Wasseranteil im Holz der Aufschluß schneller abläuft. Aus diesem Grund wurde im Anschluß der Verlauf des extraktiven Holzaufschlusses bei einem Ausgangsmaterial von 80 Gew % Feuchte durchgeführt. Als Extraktionsmittel wurde dazu ein Gemisch aus 32 Gew % Wasser und 68 Gew % Methylamin verwendet. Die Temperatur und der Druck blieb mit 180 °C bzw. 110 bar unverändert. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Abb. 43 dargestellt.

Qualitativ verläuft die Extraktion wie in den beiden vorangegangenen Versuchsreihen. Der Restligningehalt nimmt im Fall des Holzes mit 80 Gew % Feuchte schneller ab als beim Holz mit 44 Gew % Feuchte. Bei einer Extraktionszeit von z.B. 3 Stunden liegt der Restligningehalt im Fall des feuchteren Holzes bei 4,4 Gew %, während bei dem weniger feuchten Holz der Restligningehalt 8,2 Gew % beträgt. Die α-Cellulosegehalte im extrahierten Holz betrugen 85,5Gew%

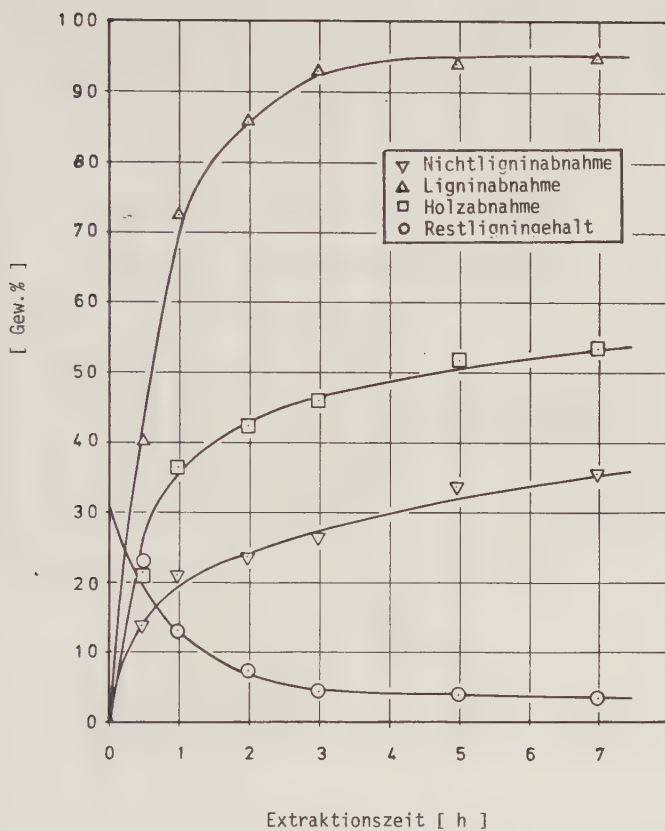


Abb. 43 Einfluß der Extraktionszeit bei der Extraktion von Fichtenholzspänen ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110 \text{ bar}$, $\phi = 80 \text{ Gew.}\%$, $32 \text{ Gew.}\%$ Wasser in Methylamin).

und waren somit vergleichbar mit denen bei der geringeren Holzfeuchte.

In Abb. 44 ist die Selektivität als Funktion der Extraktionszeit aufgetragen. Es ergibt sich wieder ein deutliches Maximum bei ca. 2 Stunden. Die maximale Selektivität ist bei dem Holz mit 80 Gew % Feuchte mit 3,7 um etwa 0,4 geringer als bei dem Holz mit einer Feuchte von 44 Gew %.

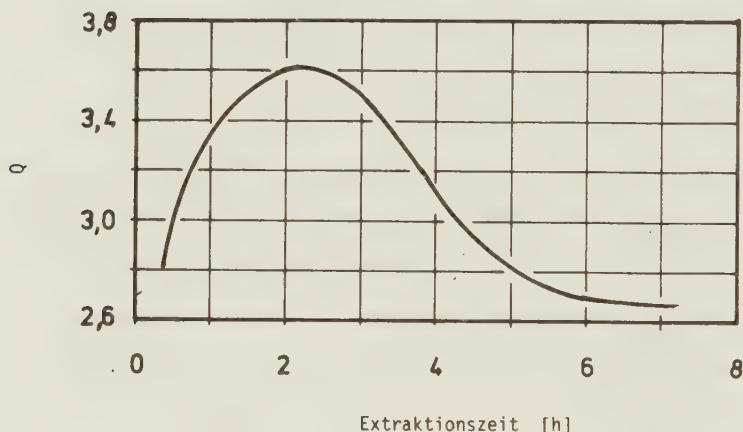


Abb. 44 Abhängigkeit der Selektivität Q von der Extraktionszeit ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110 \text{ bar}$, $\phi = 80 \text{ Gew.}\%$, 80 Gew.% Wasser in Methylamin).

In Abb. 45 ist der Logarithmus des Restligningehaltes über die Zeit aufgetragen. In dieser Darstellung ergeben sich wieder zwei Abschnitte mit unterschiedlicher Steigung. Für den formal nach 1. Ordnung ablaufenden extraktiven Holzaufschluß wird für den ersten Abschnitt eine Geschwindigkeitskonstante von $0,057 \text{ min}^{-1}$ und für den zweiten Abschnitt eine Geschwindigkeitskonstante von $0,005 \text{ min}^{-1}$ erhalten. Die Geschwindigkeitskonstante bei 80 Gew % Holzfeuchte ist etwa gleich groß wie die bei dem Holz mit 44 % Feuchte ($0,055 \text{ min}^{-1}$). Der Unterschied in der Geschwindigkeitskon-

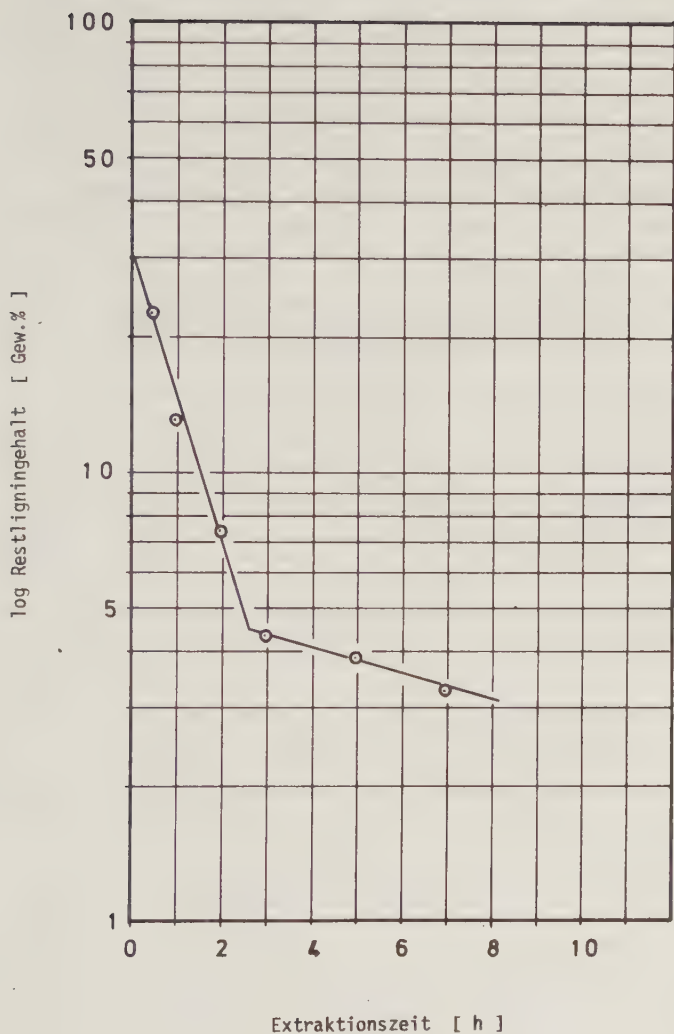


Abb. 45 Logarithmus des Restligningehaltes in Abhängigkeit von der Extraktionszeit ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110 \text{ bar}$, $\phi = 80 \text{ Gew.}\%$, $32 \text{ Gew.}\%$ Wasser in Methylamin).

stante für die Restdelignifizierung ist etwas größer. Ein merklicher Unterschied im zeitlichen Verlauf des extraktiven Aufschlusses besteht hinsichtlich der Lage des Knickpunktes. Beim trockeneren Holz mit 44 % Feuchte liegt dieser unter gleichen Bedingungen bei ca. 1,5 Stunden, während er beim 80 Gew % feuchten Holz bei ca. 2,6 Stunden liegt. Beim feuchten Holz erfolgt der Übergang von der Haupt- in die Restdelignifizierung später. Das bedeutet, daß noch ca. 1,1 Stunden länger mit einer höheren Geschwindigkeit extrahiert werden kann. Da die Geschwindigkeitskonstante der Hauptdelignifizierung etwa um eine Größenordnung größer ist als die der Restdelignifizierung, wird ein um etwa 4 Gew % niedrigerer Restligningehalt bei dreistündiger Extraktionszeit für das feuchtere Holz im Vergleich zum Holz mit 44 Gew % Feuchte erreicht.

12. Ergebnisse der Extraktionsversuche in flüssiger Phase

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde von der Voraussetzung ausgegangen, im einphasigen Zustand sowohl im Bezug auf das Extraktionsmittel als auch auf das quasiter-näre Gemisch aus Methylaminlignin-Methylamin-Wasser zu arbeiten. Im einphasigen überkritischen Zustand muß bei Drucken von mehr als 90 bar gearbeitet werden. Dagegen ist das Arbeiten in der flüssigen Phase im Mitteldruckbereich möglich.

12.1 Verwendung eines 40 %igen Methylamin-Wasser-Gemisches als Extraktionsmittel

Die Extraktionsversuche in der flüssigen Phase wurden mit einer 40 %igen Lösung von Methylamin in Wasser bei 180 °C und einem Druck von 25 bar durchgeführt. Dem Phasengleichgewicht im binären System Methylamin-Wasser (Abb.19) ist zu entnehmen, daß der Zustandspunkt des binären Systems unter diesen Bedingungen im Zweiphasengebiet liegt. Die Fichtenholzspäne befinden sich bei der Extraktion an der Phasengrenzfläche in der flüssigen Phase. Es wurde somit mit einem Extraktionsmittel extrahiert, welches aus einer Gasphase mit ca. 57 Gew % Methylamin und einer flüssigen Phase mit ca. 10 Gew % Methylamin bestand. Als Ausgangsstoff dienten wieder die Fichtenholzspäne mit 44 Gew % Holzfeuchte. Das Verhältnis zwischen wasserfreiem Holz und Extraktionsmittel betrug 1:20. Die Meßergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 48 dargestellt. Der Verlauf der Extraktion entspricht dem Bild, das bei der überkritischen Extraktion gefunden wurde. Der Restligningehalt im extrahierten Holz nimmt rasch ab. Die Abnahme der Nichtlignin-substanzen und der Gesamtholzmenge steigt ebenfalls schnell an und pegelt sich dann auf relativ konstantem Niveau ein. Vergleicht man die Holzabnahme aus dem Versuch mit 180 °C und 110 bar (Abb. 39) mit diesem Ergebnis, so zeigt sich bei gleichem Restligningehalt von ca. 8 Gew %, daß die Gesamtholzabnahme beim Arbeiten in der flüssigen Phase bei ca. 38 Gew %, beim Arbeiten mit einem überkritischen Extraktionsmittel bei ca. 50 Gew % liegt. Der α -Cellulosegehalt bei der Extraktion in der flüssigen Phase beträgt im Rückstand ca. 78 Gew %, das sind ca. 7 Gew % weniger als beim Arbeiten im überkritischen Gebiet. Die Entlignifizierung läuft in der flüssigen Phase schneller ab als in der überkritischen Phase. Der Abbau der Hemicellulosen verläuft in der flüssigen Phase langsamer.

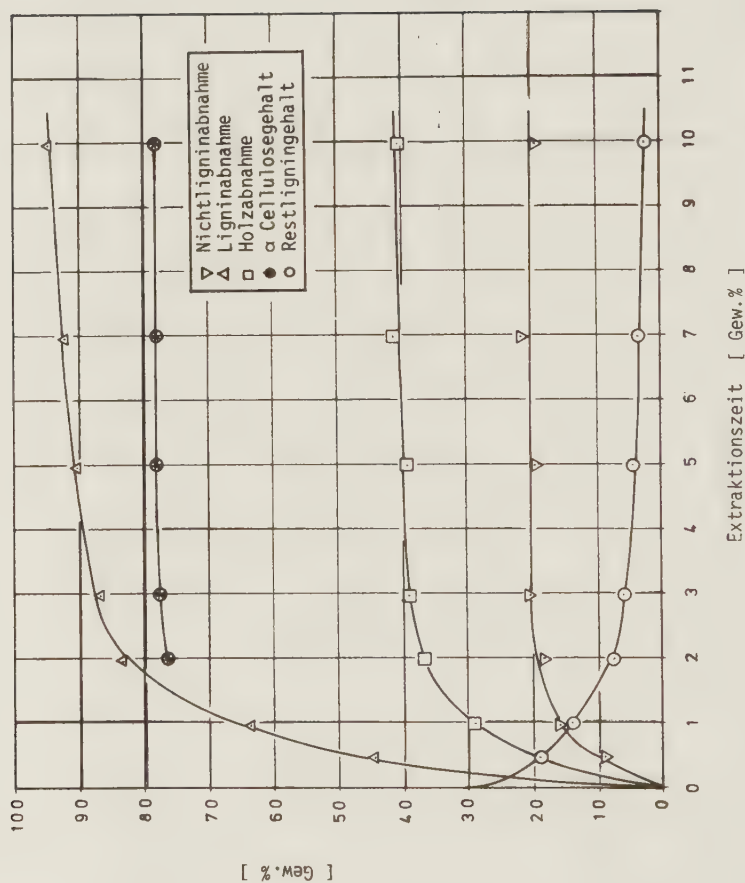


Abb. 46 Einfluß der Extraktionszeit bei der Extraktion von Fichtenholzspänen mit einem 40 % igem Methylinamin - Wasser Gemisch ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 25 \text{ bar}$, $\phi = 44 \text{ Gew.}\%$).

In Abb. 47 ist die Selektivität Q als Funktion der Extraktionszeit wiedergegeben. Die Selektivität Q liegt, verglichen mit den beiden Versuchen, im einphasigen Bereich höher. Q durchläuft kein Maximum wie bei der überkritischen Extraktion, sondern nimmt mit der Extraktionszeit

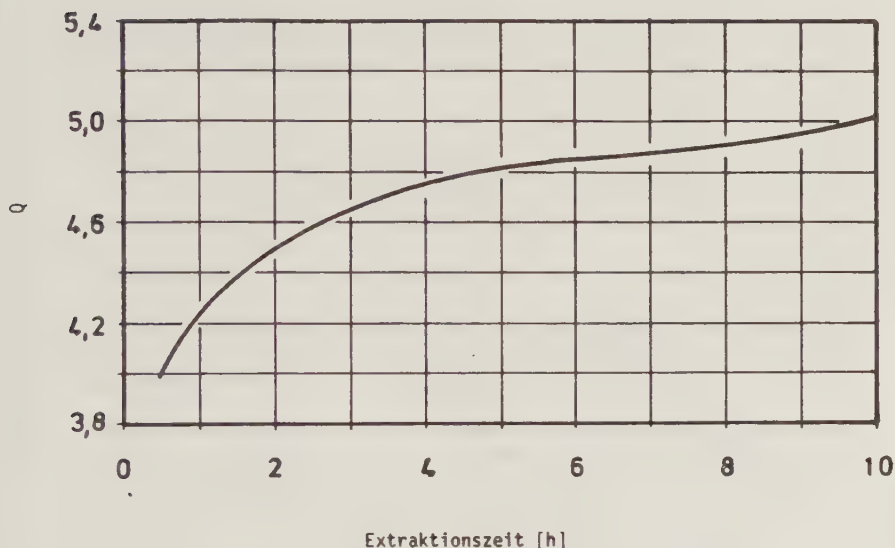


Abb. 47 Abhängigkeit der Selektivität Q von der Extraktionszeit bei der Extraktion mit einem 40 % igem Methylamin - Wasser Gemisch ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 25 \text{ bar}$, $\phi = 44 \text{ Gew.}\%$).

zu. In einer Auftragung des Logarithmus des Restligningehaltes über der Zeit ergibt sich, wie in Abb. 48 dargestellt ist, wieder ein Kurvenverlauf, der aus zwei geraden Abschnitten mit unterschiedlicher Steigung zusammengesetzt ist. Auch im Zweiphasengebiet verläuft der extractive Aufschluß formal nach 1. Ordnung. Im Bereich der Hauptdelignifizierung beträgt die Geschwindigkeitskonstante $0,055 \text{ min}^{-1}$ und ist damit praktisch identisch mit den überkritischen Versuchen bei 180°C . Bei der Restdelignifizierung

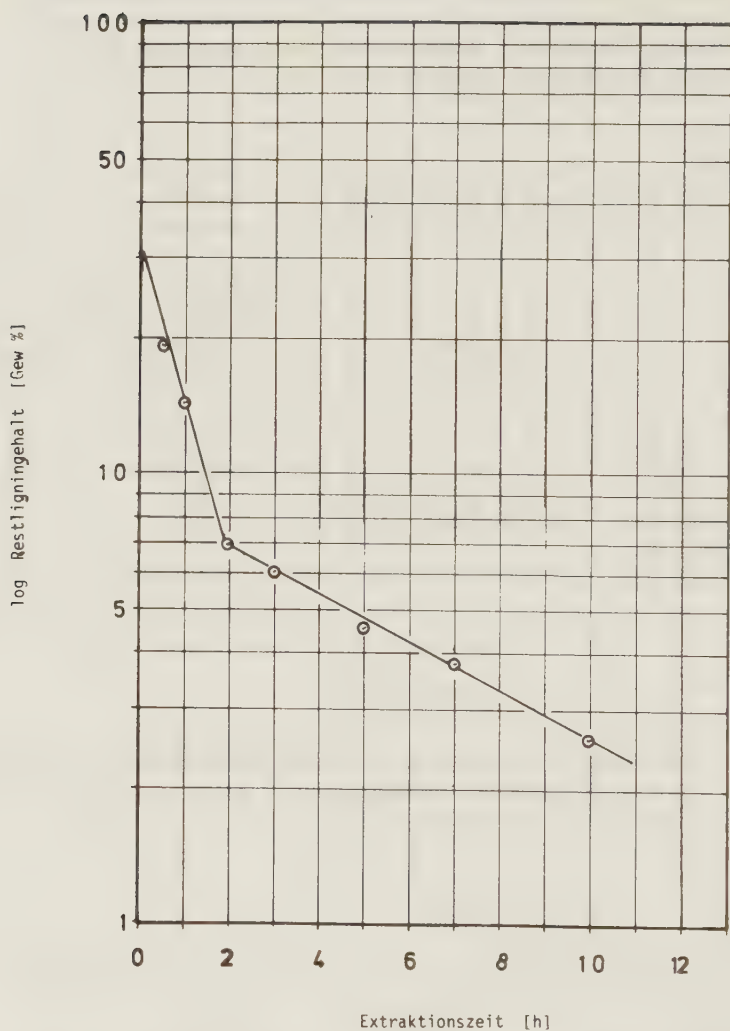


Abb. 48 Logarithmus des Restligningehaltes in Abhängigkeit von der Extraktionszeit bei der Extraktion mit einem 40 % igem Methylamin - Wasser Gemisch ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 25 \text{ bar}$, $\phi = 44 \text{ Gew. \%}$).

ergibt sich beim Druck von 25 bar eine Geschwindigkeitskonstante von $0,0076 \text{ min}^{-1}$. Dieser Wert ist nicht sehr weit von dem entsprechenden Wert bei 110 bar, der $0,0064 \text{ min}^{-1}$ beträgt, verschieden. Der Knickpunkt liegt bei der Extraktion im Zweiphasengebiet bei ca. 1,8 Stunden.

12.2: 40%iges Dimethylamin-Wasser-Gemisch als Extraktionsmittel

Um den Einfluß weiterer Alkylgruppen des Amins auf die Extraktion kennenzulernen, wurde in einer Versuchsreihe als Extraktionsmittel ein Gemisch aus Dimethylamin und Wasser verwendet. Die Versuchsparameter entsprachen denen der obigen, beschriebenen Versuche. Die Aminkonzentration im Extraktionsmittel betrug 40 Gew %. Die Ergebnisse sind in der Abb. 49 dargestellt. Der Verlauf des extraktiven Aufschlusses bei der Verwendung von Dimethylamin-Wasser-Gemischen als Extraktionsmittel entspricht dem Bild, das bei der Extraktion mit Methylamin-Wasser-Gemischen beobachtet wurde.

Wird der Logarithmus des Restligningehaltes als Funktion der Extraktionszeit aufgetragen (Abb.50), so ergibt sich auch hier wieder der charakteristische Verlauf mit 2 geraden Abschnitten unterschiedlicher Steigung. Die Geschwindigkeitskonstante der Hauptdelignifizierung ergibt sich zu $0,050 \text{ min}^{-1}$ und liegt für diesen Reaktionsschritt im gleichen Bereich wie bei den vorher besprochenen Versuchen bei 180°C . Die Geschwindigkeitskonstante der Restdelignifizierung mit $0,014 \text{ min}^{-1}$ ist etwa um das doppelte höher als beim Methylamin. Bemerkenswert ist, daß der Übergang von der Haupt- zur Restdelignifizierung bereits nach 1 Stunde erfolgt.

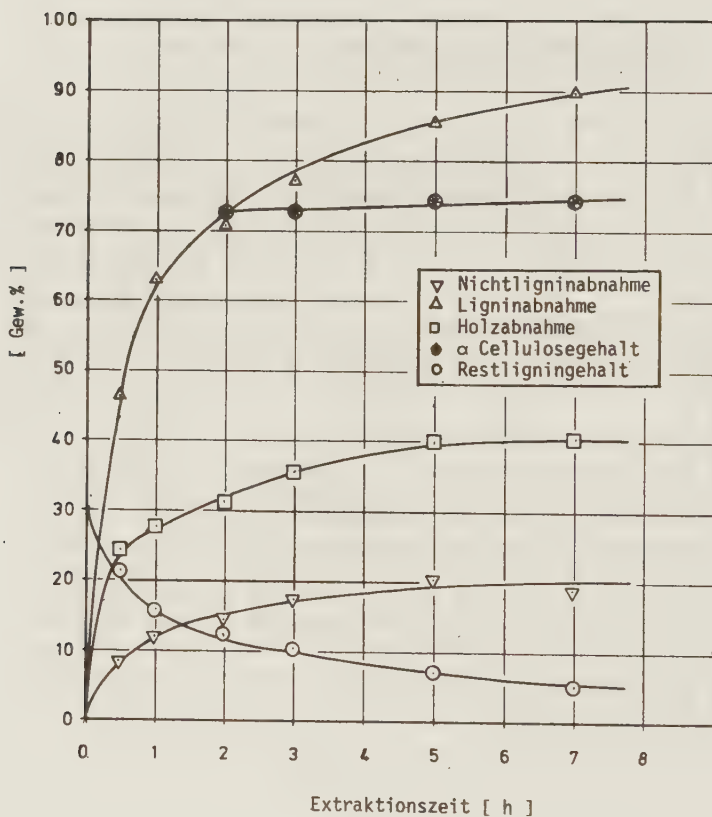


Abb. 49 Einfluß der Extraktionszeit bei der Extraktion von Fichtenholzspänen mit einem 40 % igem Dimethylamin - Wasser Gemisch ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 25 \text{ bar}$, $\phi = 44 \text{ Gew.}\%$).

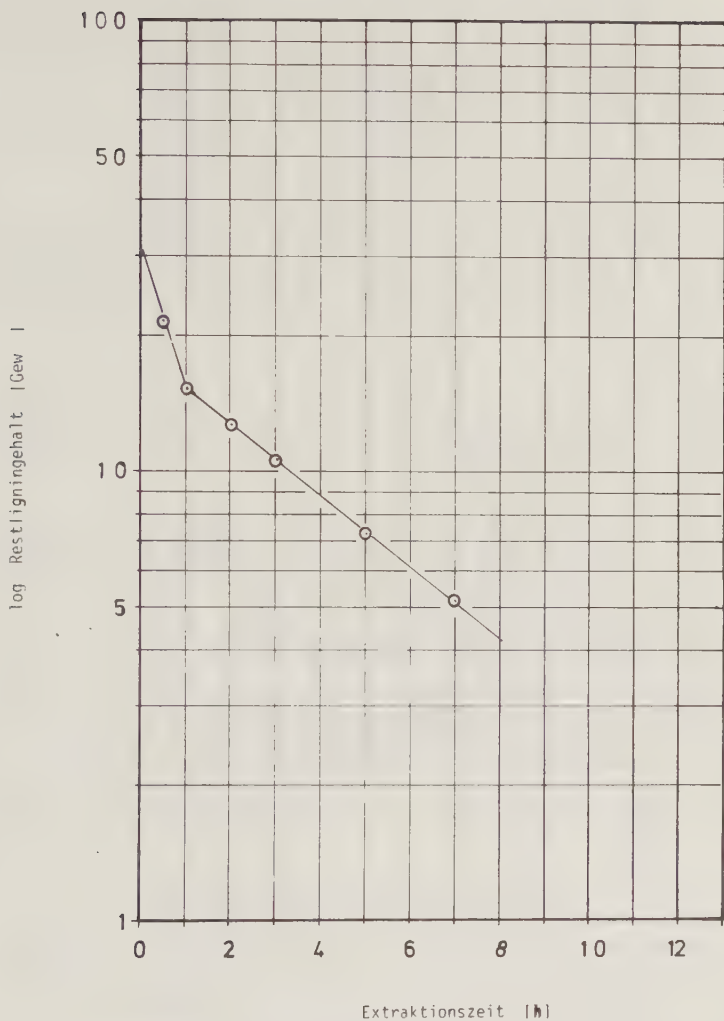


Abb. 50 Logarithmus des Restligningehaltes in Abhängigkeit von der Extraktionszeit bei der Extraktion mit einem 40 % igem Dimethylamin - Wasser Gemisch ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 25 \text{ bar}$, $\phi = 44 \text{ Gew.}\%$).

13. Diskontinuierliche Extraktionsversuche mit unterkritischen gasförmigen Gemischen aus Methylamin und Wasser

Da bei den Versuchen, bei denen das Extraktionsmittel sich im Zweiphasengebiet befindet, Unklarheit darüber bestand, ob die Extraktion in der Gasphase oder in der flüssigen Phase erfolgt, wurde in einer Versuchsreihe untersucht, wie sich feuchtes Holz einem unterkritischen gasförmigen Gemisch aus Methylamin und Wasser gegenüber verhält.

Als Ausgangsstoff wurden in diesem Fall Fichtenholzspäne mit einer Feuchtigkeit von 30 Gew % eingesetzt. Das Methylamin-Wasser-Gemisch, das zur Extraktion eingesetzt wurde, hatte einen Wassergehalt von 18 Gew %. Die Temperatur betrug 180 °C und die Extraktionszeit lag bei 3 Stunden.

Ausgehend von einem Extraktionsdruck von 51 bar wurde bei sonst gleichen Parametern sukzessiv der Extraktionsdruck gesenkt. Das Verhältnis von wasserfreiem Holz zu Extraktionsmittel war jeweils 1:20.

In der Abb. 51 sind die Versuchsbedingungen dieser Meßreihe durch die punktiert-gestrichelte Linie gekennzeichnet. Gleichzeitig ist das Phasengleichgewicht des binären Systems Methylamin-Wasser bei 180 °C eingezeichnet. Die Dichte des Extraktionsmittels betrug bei 51 bar ca. 0,14 g/ml und bei 28 bar ca. 0,05 g/ml. Die Ergebnisse dieser Extraktionsversuche sind in Tab. 4 wiedergegeben. Mit abnehmendem Druck sinkt der Restligningehalt im extrahierten Holz innerhalb der Extraktionszeit von 3 Stunden. Die Holzabnahme dagegen nimmt zu. Die Selektivität Q nimmt mit fallendem Druck ab. Bei 51 bar betrug der α -Cellulosegehalt des verbleibenden Feststoffes ca. 80 Gew %; bei 28 bar ca. 88 Gew %.

Bei Extraktionsdrücken, kleiner als 25 bar unter den gegebenen Verhältnissen, tritt Verkohlung des cellulosehaltigen Rückstandes auf. Die auftretende Verkohlung bei niedrigen Drücken deutet darauf hin, daß bei der Extraktion der Wasserdampfpartialdruck unter den Gleichgewichtsdruck der Cellulosedehydratisierung abfiel.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Versuche mit verschiedenen Wassergehalten im Extraktionsmittel bei verschiedenen Drücken durchgeführt, um den Bereich einzugrenzen, bei dem keine Verkohlung des Extraktionsrückstandes auftritt. In Abb. 51 ist dieses Gebiet durch Schraffur

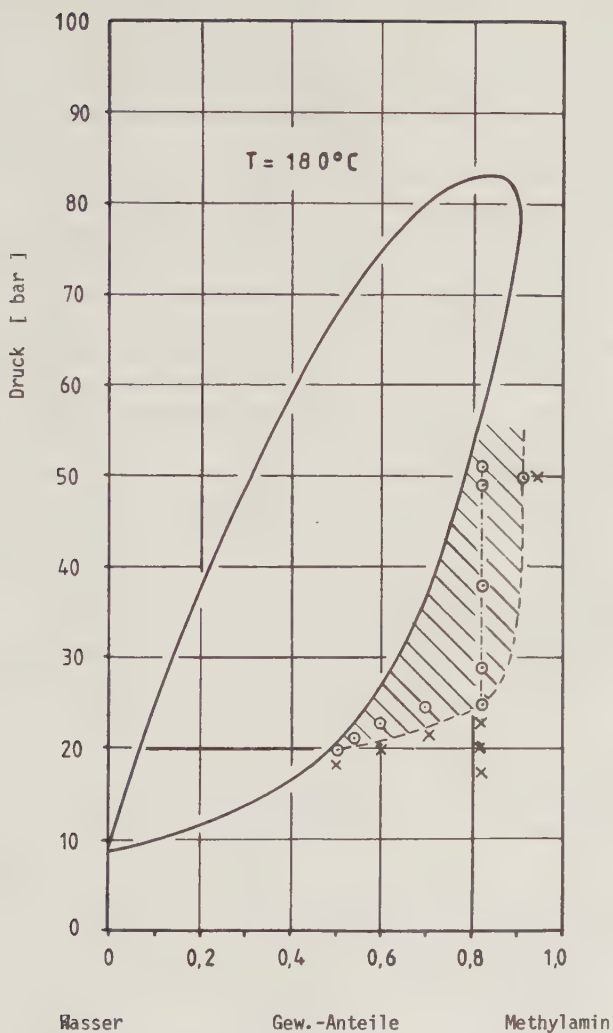


Abb. 51 Arbeitsgebiet (schraffiert) bei der Extraktion von Fichtenholzspänen mit einem unterkritischen gasförmigen Extraktionsmittelgemisch aus Methylamin und Wasser

○ Versuche bei denen keine Verkohlung des Rückstandes auftrat

× Versuche bei denen Verkohlung des Rückstandes auftrat

----- Isoplete bei 18 Gew.% Wasser in Methylamin

Druck [bar]	Holz- abnahme [Gew %]	Restlignin- gehalt [Gew %]	Lignin- abnahme [Gew %]	Nichtlignin- abnahme [Gew %]	Q [-]	Bemerkung
51	44,5	4,6	91,5	24,2	3,7	-
49	46,1	3,8	93,2	25,8	3,6	-
38	49,8	3,3	94,5	30,5	3,1	-
28	54,6	3,1	95,3	37,0	2,5	-
25	54,8	2,3	96,6	36,8	2,6	-
23	41,8	-	-	-	-	Verkohlung
20	41,0	-	-	-	-	Verkohlung
17	41,5	-	-	-	-	Verkohlung

Temperatur: 180 °C
 Extraktionszeit: 3 Stunden
 Holzfeuchte: 30 Gew %

Extraktionsmittel: 18 Gew % Wasser in Methylamin
 Verhältnis Holz : Extraktionsmittel = 1 : 20

Tab. 4 Extraktion von Fichtenholzspänen mit einem unterkritischen gasförmigen Extraktionsmittelgemisch aus Methylamin und Wasser.

Wassergeh. im Extr.-Mittel [Gew %]	Druck [bar]	Holz- abnahme [Gew %]	Restlignin- gehalt [Gew %]	Lignin- abnahme [Gew %]	Nichtlignin- abnahme [Gew %]	Q [-]	Bemerkung
9	50	46,7	6,5	88,5	28,7	3,1	-
6	50	40,3	-	-	-	-	Verkohlung
30	25	49,8	4,5	92,5	31,4	2,9	-
30	22	42,3	-	-	-	-	Verkohlung
40	23	49,2	5,1	91,4	31,0	2,9	-
40	20	40,1	-	-	-	-	Verkohlung
46	21	48,1	7,7	86,7	31,4	2,8	-
50	20	48,2	7,9	86,4	31,6	2,7	-
50	18	43,1	-	-	-	-	Verkohlung

Temperatur: 180 °C

Extraktionszeit: 3 Stunden

Holzfeuchte: 30 Gew %

Verhältnis Holz: Extraktionsmittel = 1 : 20

Tab. 5 Extraktion von Fichtenholzspänen mit einem unterkritischen gasförmigen Extraktionsmittelgemisch aus Methylamin und Wasser.

gekennzeichnet. Es schließt sich nach rechts an die Gleichgewichtslinie der koexistierenden Gasphase des binären Systems Methylamin-Wasser an. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tab. 5 zusammengestellt. Die in die Abb. 51 mit (o) eingezeichneten Versuche ergaben einen cellulosehaltigen Rückstand ohne Verkohlung, während bei den mit (x) gekennzeichneten Versuchen deutliche Verkohlung auftrat.

Um den zeitlichen Verlauf der Extraktion in der unterkritischen Gasphase zu untersuchen, wurden Extraktionsversuche mit einem Extraktionsmittelgemisch, bestehend aus 20 Gew % Wasser und 80 Gew % Methylamin, durchgeführt. Die Temperatur betrug 180° und der Druck 24 bar, wobei wiederum Fichtenholzspäne mit 30 Gew % Feuchte als Einsatzgut verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in der Abb. 52 dargestellt und in der Tab. 6 wiedergegeben.

In der Abb. 53 ist der Logarithmus des Restligningehaltes als Funktion der Extraktionszeit aufgetragen. Bemerkenswert ist hierbei, daß bis zu einem Restligningehalt von unter 2 Gew % kein Knick auftritt, d.h. daß der Übergang von der Haupt- zur Restdelignifizierung noch nicht erfolgt ist. Die Geschwindigkeitskonstante für diesen Extraktionsabschnitt beträgt $0,068 \text{ min}^{-1}$.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde untersucht, welchen Umfang das Arbeitsgebiet, in dem keine Verkohlung des cellulosehaltigen Rückstandes beim extraktiven Aufschluß auftritt, bei der tieferen Temperatur von 170°C hat. Das binäre Phasengleichgewicht zwischen Methylamin und Wasser für 170°C ist in Abb. 54 dargestellt. Es wurde durch Interpolation der Phasengleichgewichte des gleichen Systems bei 160°C und 180°C , die in dieser Arbeit vermessen wurden, bestimmt. Rechts vom Gasphasenast des Systems schließt sich der durch Schraffur gekennzeichnete Arbeitsbereich für 170°C an, bei dem keine Verkohlung des Rückstandes auftritt. Bei den als (o) gekennzeichneten Versuchen trat keine Verkohlung auf, während die Versuche die mit einem (x) gekennzeichnet sind, deutliche Verkohlungserscheinungen aufwiesen. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tab. 7 aufgeführt.

In zusätzlichen Versuchen wurde neben dem bisher verwendeten Holz mit 30 Gew % Feuchte ein Ausgangsmaterial mit einer Feuchte von 44 und 64 Gew % bei sonst gleichen Versuchsparametern eingesetzt. Hierbei waren sowohl bei der Temperatur von 170°C als auch bei 180°C im Rahmen der Meßgenauigkeit gegenüber den Versuchen mit dem trockene-

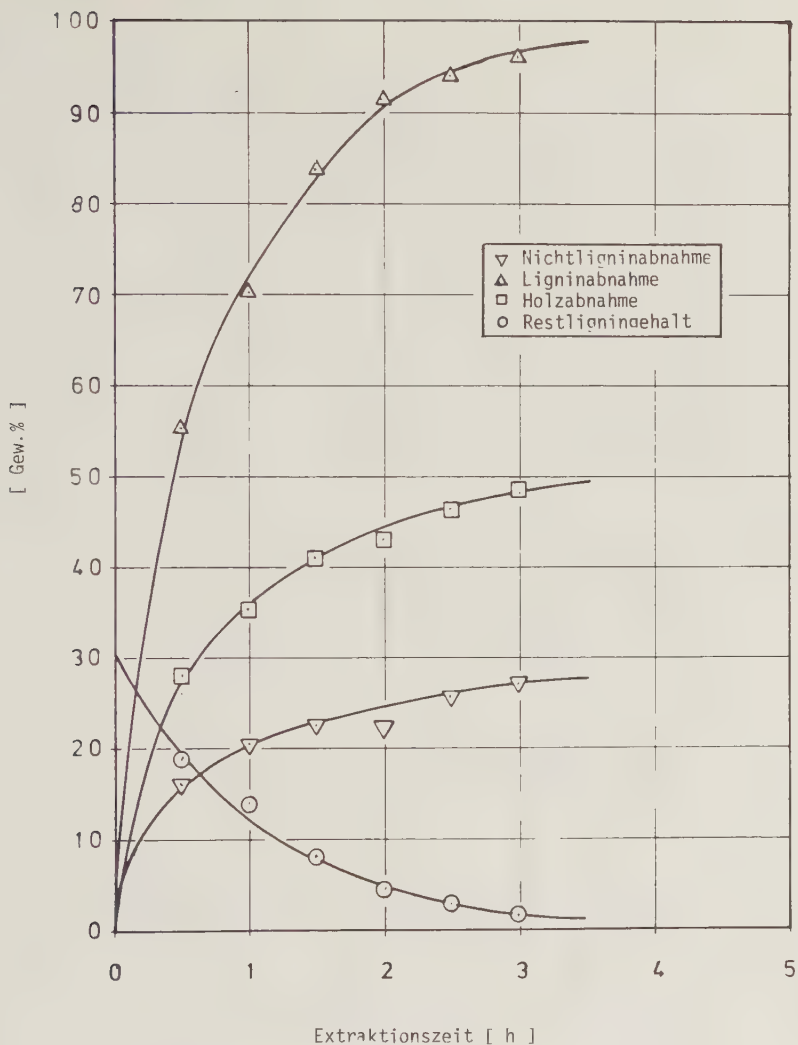


Abb. 52 Einfluß der Extraktionszeit bei der Extraktion von Fichtenholzspänen mit einem unterkritischen gasförmigen Extraktionsmittelgemisch aus Methylamin und Wasser ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 24 \text{ bar}$, $\phi = 30 \text{ Gew.}\%$, $20 \text{ Gew.}\%$ Wasser in Methylamin).

Extraktions- zeit [h]	Holz- abnahme [Gew %]	Restlignin- gehalt [Gew %]	Lignin- abnahme [Gew %]	Nichtlignin- abnahme [Gew %]	Q [-]
0,5	28,0	18,8	55,1	16,3	3,38
1,0	35,5	14,0	70,1	20,6	3,40
1,5	41,2	8,2	84,0	22,7	3,70
2,0	43,0	4,5	91,5	22,1	4,14
2,5	46,5	3,1	94,5	25,8	3,67
3,0	48,3	1,9	96,7	27,4	3,53

Temperatur: 180 °C

Druck: 24 bar

Holzfeuchte: 30 Gew %

Extraktionsmittel: 20 Gew % Wasser in Methylamin

Verhältnis Holz : Extraktionsmittel = 1 : 20

Tab. 6 Einfluß der Extraktionszeit bei der Behandlung von Fichtenholzspänen mit einem unterkritischen gasförmigen Extraktionsmittelgemisch aus Methylamin und Wasser.

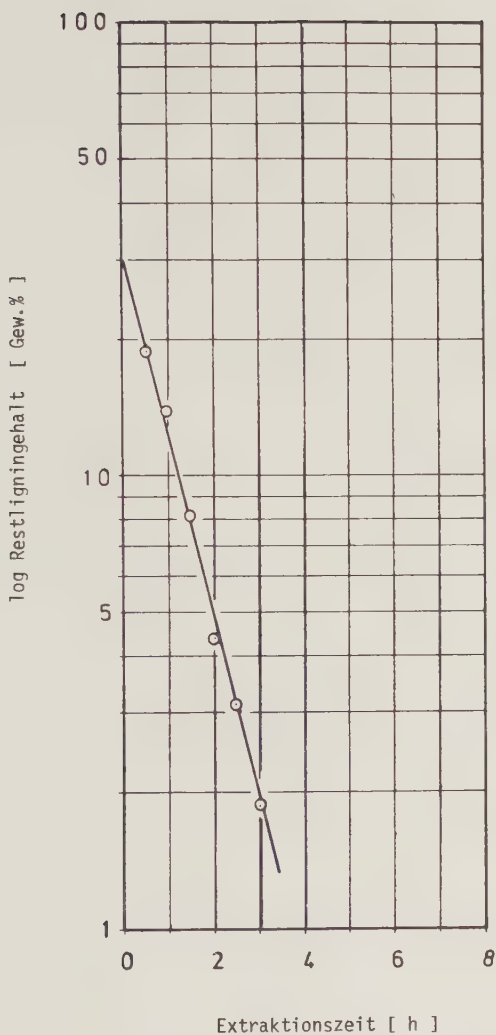


Abb. 53 Logarithmus des Restligningehaltes als Funktion der Zeit bei der Extraktion von Fichtenholzspänen mit einem unterkritischen gasförmigen Extraktionsmittelgemisch aus Methylamin und Wasser ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 24 \text{ bar}$, $\phi = 30 \text{ Gew.}\%$, $20 \text{ Gew.}\%$ Wasser in Methylamin).

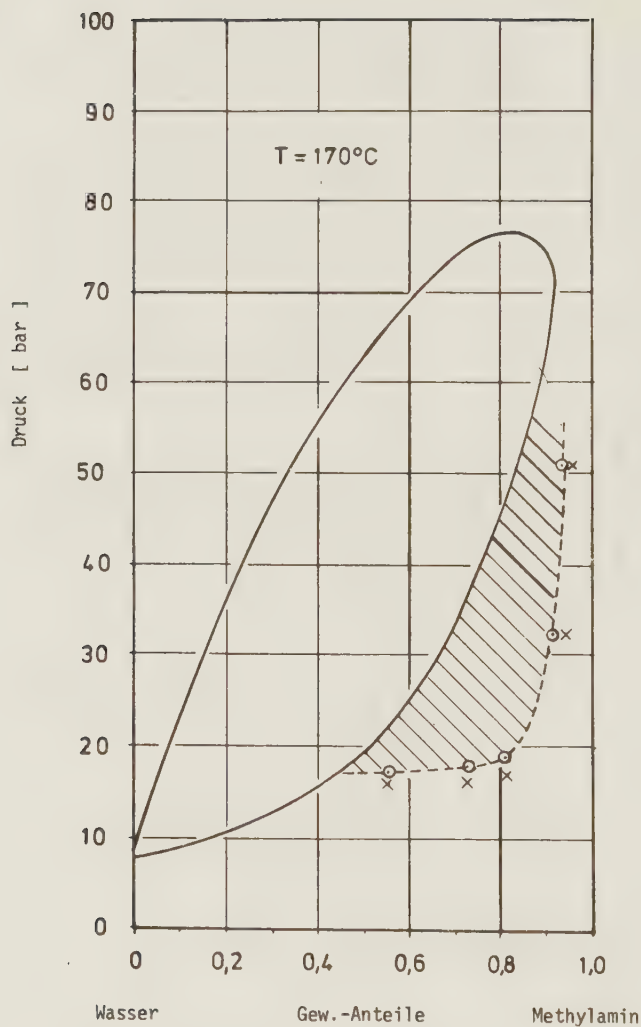


Abb. 54 Arbeitsgebiet (schraffiert) bei der Extraktion von Fichtenholzspänen mit einem unterkritischen gasförmigen Extraktionsmittelgemisch aus Methylamin und Wasser
 ○ Versuche bei denen keine Verkohlung des Rückstandes auftrat
 × Versuche bei denen Verkohlung des Rückstandes auftrat

Wassergeh. im Extr.-Mittel [Gew %]	Druck [bar]	Holz- abnahme [Gew %]	Restlignin- gehalt [Gew %]	Lignin- abnahme [Gew %]	Nichtlignin- abnahme [Gew %]	Q [-]	Bemerkung
7	51	35,6	11,6	75,2	18,5	4,07	-
5	51	29,8	-	-	-	-	Verkohlung
9	32	34,9	10,4	77,5	16,5	4,70	-
7	32	30,0	-	-	-	-	Verkohlung
19	19	38,3	9,8	79,9	28,2	2,83	-
19	17	32,9	-	-	-	-	Verkohlung
27	18	38,7	7,1	85,6	18,5	4,63	-
27	16	31,5	-	-	-	-	Verkohlung
45	17	36,8	9,7	79,7	18,3	4,36	-
45	16	31,2	-	-	-	-	Verkohlung

Temperatur: 170 °C

Extraktionszeit: 3 Stunden

Holzfeuchte: 30 Gew %

Verhältnis Holz : Extraktionsmittel = 1 : 20

Tab. 7 Extraktion von Fichtenholzspänen mit einem unterkritischen gasförmigen Extraktionsmittelgemisch aus Methylamin und Wasser

neren Holz von 30 Gew % Feuchte keine Unterschiede bei den Extraktionsergebnissen festzustellen.

Für 170 °C wurde die zeitliche Abhängigkeit der Extraktion bei einem Druck von 19 bar und einem Wassergehalt des Methylamins von 19 Gew % untersucht. Die Holzfeuchte der eingesetzten Fichtenholzspäne betrug 30 Gew % und das Verhältnis von wasserfreiem Holz zu Extraktionsmittel 1:20.

Die Ergebnisse sind in Abb. 55 und in der Tab. 8 aufgeführt. In Abb. 56 ist der Logarithmus des Restligningehaltes als Funktion der Extraktionszeit aufgetragen. Es gibt auch hier, wie bei der Temperatur von 180 °C, bei der unter kritischen, gasförmigen Extraktion keinen Knick. Die Geschwindigkeitskonstante, die aus dieser Abbildung erhalten wird, ergibt sich zu $0,011 \text{ min}^{-1}$.

Aus der Geschwindigkeitskonstante bei 180 °C ($0,068 \text{ min}^{-1}$) und der bei 170 °C ($0,011 \text{ min}^{-1}$) läßt sich die Arrheniussche Aktivierungsenergie zu $304 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ ermitteln.

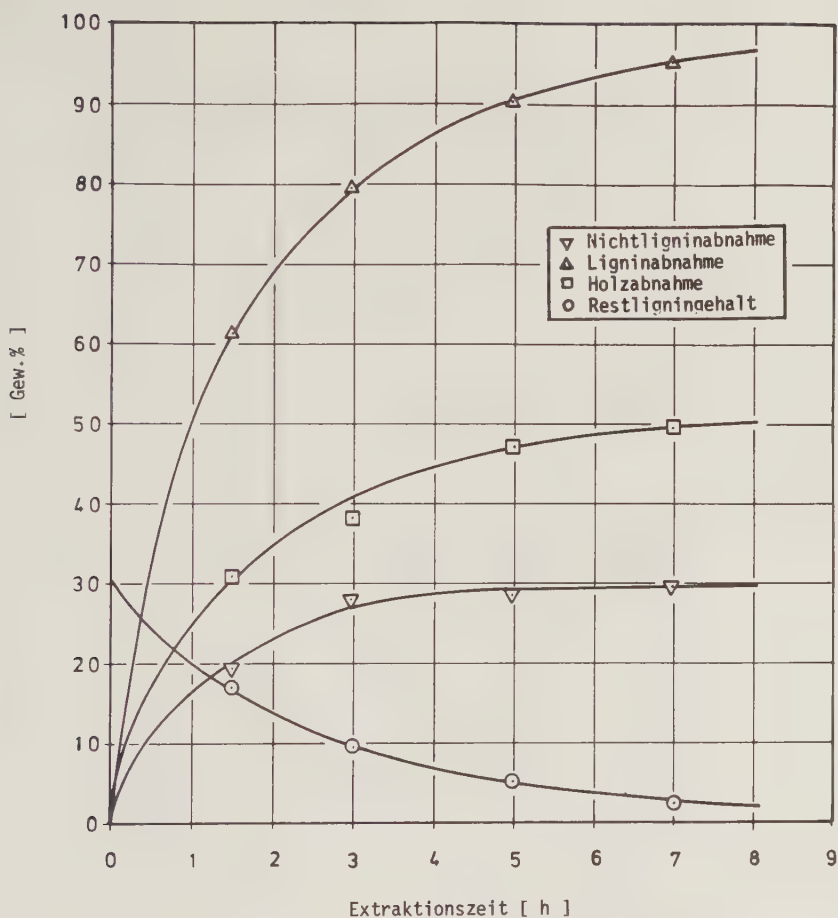


Abb. 55 Einfluß der Extraktionszeit bei der Extraktion von Fichtenholzspänen mit einem unterkritischen gasförmigen Extraktionsmittelgemisch aus Methylamin und Wasser ($T = 170^{\circ}\text{C}$, $p = 19 \text{ bar}$, $\phi = 30 \text{ Gew.}\%$, $19 \text{ Gew.}\%$ Wasser in Methylamin).

Extraktions- zeit [h]	Holz- abnahme [Gew %]	Restlignin- gehalt [Gew %]	Lignin- abnahme [Gew %]	Nichtlignin- abnahme [Gew %]	Q [-]
1,5	31,9	17,0	61,6	19,1	3,23
3	38,3	9,8	79,9	28,2	2,83
5	47,3	5,5	90,4	28,7	3,15
7	49,7	2,7	95,5	29,9	3,19

Temperatur: 170 °C Extraktionsmittel: 19 Gew % Wasser in Methylamin

Druck: 19 bar Verhältnis Holz : Extraktionsmittel = 1 : 20

Holzfeuchte: 30 Gew %

Tab. 8 Einfluß der Extraktionszeit bei der Behandlung von Fichtenholzspänen mit einem unterkritischen gasförmigen Extraktionsmittelgemisch aus Methylamin und Wasser.

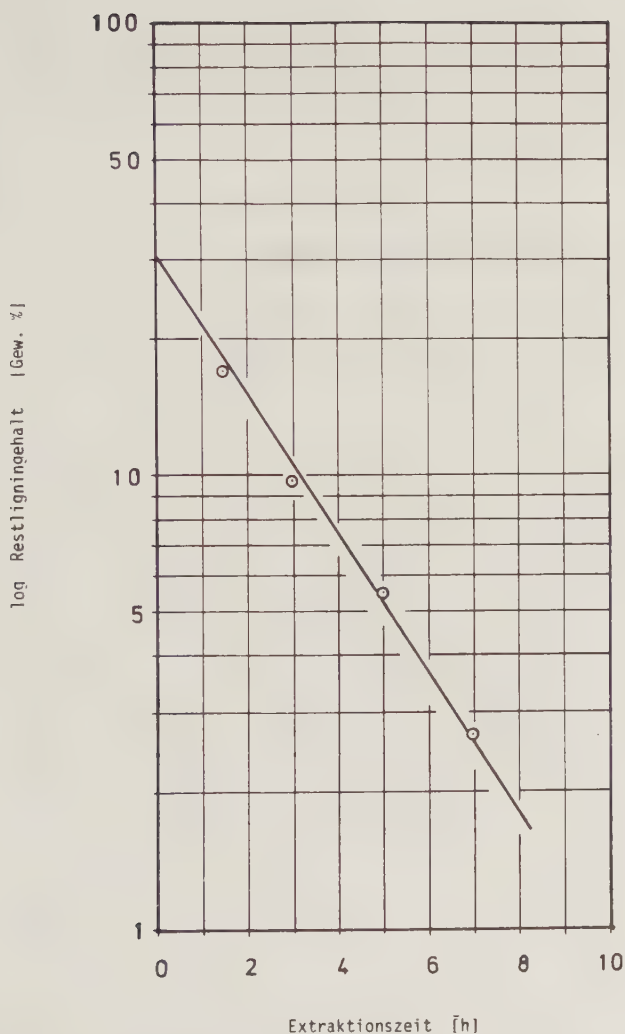


Abb. 56 Logarithmus des Restligningehaltes als Funktion der Zeit bei der Extraktion von Fichtenholzspänen mit einem unterkritischen gasförmigen Extraktionsmittelgemisch aus Methylamin und Wasser ($T = 170^{\circ}\text{C}$, $p = 19 \text{ bar}$, $\phi = 30 \text{ Gew.}\%$, $19 \text{ Gew.}\%$ Wasser in Methylamin).

14. Halbkontinuierliche Extraktion von Fichtenholzspänen in einer Hochdruckströmungsapparatur

Die oben beschriebenen Extraktionsversuche wurden sowohl hinsichtlich der Führung des Extraktionsmittels als auch des Ausgangsstoffes diskontinuierlich geführt. In weiteren Versuchen wurde geprüft, welchen Einfluß der kontinuierliche Umlauf mit Regeneration des Extraktionsmittels auf den Extraktionsprozeß hat.

14.1 Beschreibung der Versuchsapparatur

Wegen der kleinen Umlaufmengen wurde auf Rückführung des Extraktionsmittels verzichtet. Die für die halbkontinuierlichen Versuche verwendete Versuchsapparatur ist in der Abb. 57 schematisch dargestellt.

Als Extraktionsgefäß (5) diente ein Hochdruckrohr aus Edelstahl mit einem Leervolumen von 25 ml. Die konstruktiven Details sind der Abb. 58 zu entnehmen. Vor dem Versuch wurden die Fichtenholzspäne durch die Öffnungen an den beiden Enden des Strömungsrohres eingefüllt und dieses dann mit den Verschlussschrauben verschlossen. Am Ein- und Ausgang des Rohres wurden Siebe angebracht, um einen unerwünschten Feststoffaustrag während der Extraktion zu vermeiden. Damit konnten Verstopfungen in den Leitungen vermieden werden. Nach dem Befüllen wurde das Strömungsrohr mit einer Heizmanschette der Firma Erge ummantelt. Mit Hilfe eines Thermoelementes, welches zwischen der Außenwand des Strömungsrohres und der Innenseite der Heizmanschette angebracht war und eines Temperaturreglers der Firma Metrawatt (Typ GTR 210) wurde das Extraktionsrohr auf die gewünschte Temperatur gebracht. Ein Thermoelement, welches von oben bis etwa in die Mitte der Holzschüttung reichte, diente zur Temperaturkontrolle im Innern des Extraktors. Der Vorrat an flüssigem Extraktionsmittelgemisch wurde in der Gasflasche (1) aufbewahrt, die auf einer bis 30 kg maximal belastbaren digitalen Waage (2) der Firma Sauter (Typ 559 p) in einem Gestell befestigt war. Mittels einer Membrandosierpumpe (3) der Firma Orlita (Typ Mfs-15), die eine mechanisch verstellbare Hublängenänderung besaß, wurde das Extraktionsmittel zudosiert. Mit Hilfe eines Absperrventils und eines Feinregulierventils der Firma Autoclav Engineers wurde die in die Strömungsapparatur einzubringende Lösungsmittelmenge per Hand nachgeregelt. Danach passierte das Extraktionsmittel den Vor-

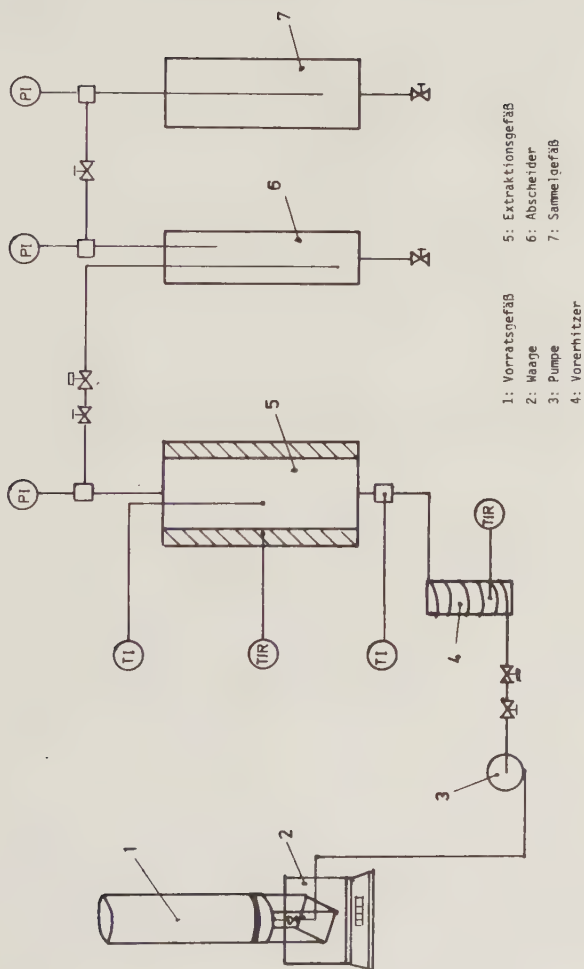


Abb. 57 Schematische Darstellung einer halbkontinuierlichen Versuchsanordnung zur Extraktion von Fichtenholzspänen.

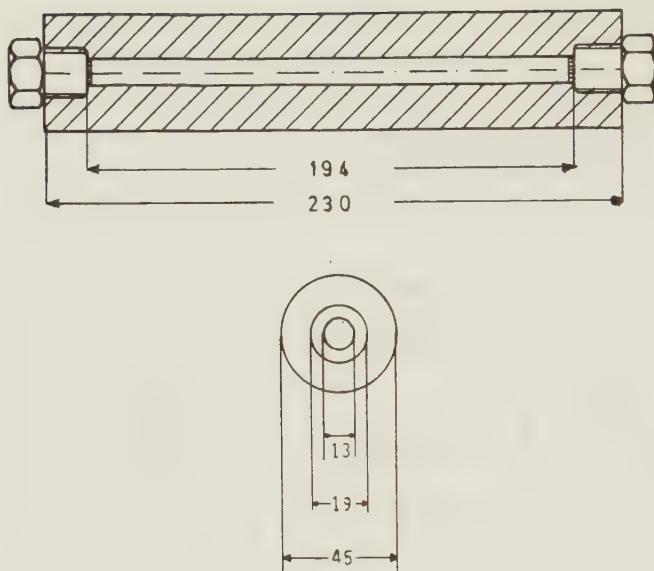


Abb. 58 Hochdruckströmungsrohr zur Extraktion von Fichtenholzspänen.

erhitzer (4). Der Vorerhitzer bestand aus einem Graphitblock der mit einer Heizmanschette umgeben war. Um den Graphitblock war eine Rohrleitung mit einem Außendurchmesser von 3,2 mm spiralförmig gewickelt. Eine zwischen dem Vorerhitzer und dem Strömungsrohr angebrachte Temperaturmeßstelle diente zur Überwachung der Temperatur des Extraktionsmittels. Am Ausgang des Reaktionsrohres befand sich ein Absperrventil und ein Feinregulierventil, mit deren Hilfe der Druck im Reaktor während des Betriebes konstant gehalten und auf den Druck von 7 bar in den Abscheider entspannt wurde. Der Druck im Extraktor wurde mit einem Manometer der Firma VDO gemessen. Der dem Extraktor nachgeschaltete Abscheider wurde auf Raumtemperatur gehalten. Auf diese Weise wurden die aus dem Holz extrahierten Stoffe vom Extraktionsmittel abgetrennt. Das Sammelgefäß (7), das bei gleichem Druck mit Eiswasser gekühlt wurde, diente zur Kontrolle, ob die Abscheidung im Abscheider (6) vollständig war.

14.2.1 Halbkontinuierliche Extraktion unter überkritischen Bedingungen

Bei einer Holzfeuchte von 80 Gew % und einem Wassergehalt des Extraktionsmittels von 32 Gew % wurden sehr gute Extraktionsergebnisse erreicht. Deshalb wurden für die halbkontinuierliche Fahrweise diese Versuchsparameter ausgewählt.

Das Extraktionsmittel war unter überkritischen Bedingungen. Bei der Extraktionstemperatur von 180 °C und einem

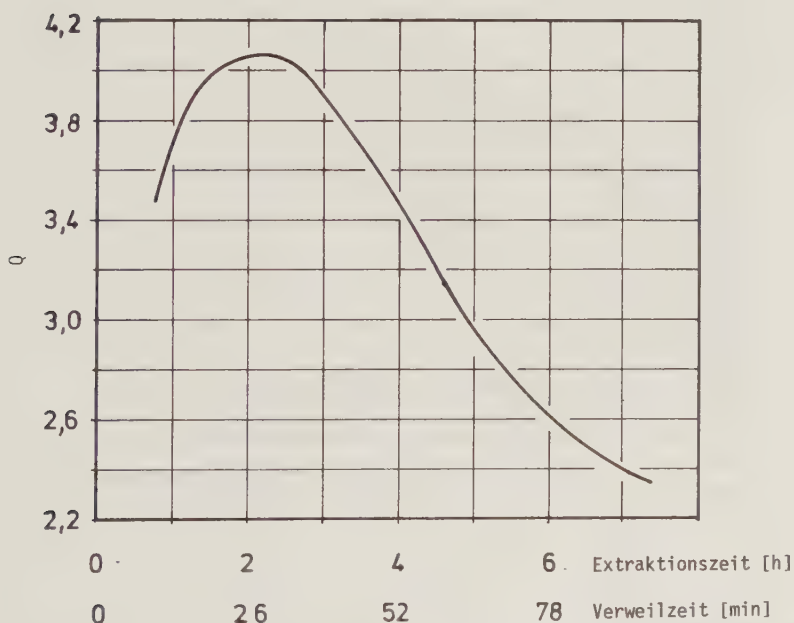


Abb. 59 Abhängigkeit der Selektivität Q von der Extraktions- und Verweilzeit bei der Extraktion in einer Hochdruckströmungsapparatur ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110 \text{ bar}$, $\phi = 80 \text{ Gew.}\%$, 32 Gew.% Wasser in Methylamin).

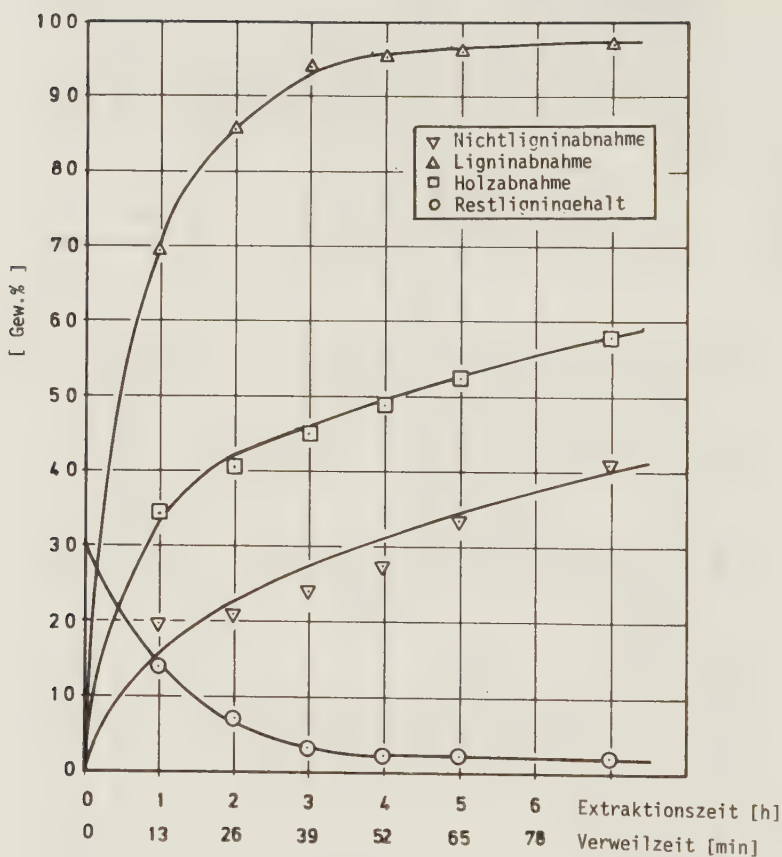


Abb. 60 Verlauf der Extraktion von Fichtenholzspänen in Abhängigkeit von Extraktions- und Verweilzeit in einer Hochdruckströmungsapparatur ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110 \text{ bar}$, $\phi = 80 \text{ Gew.}\%$, $32 \text{ Gew.}\%$ Wasser in Methylamin).

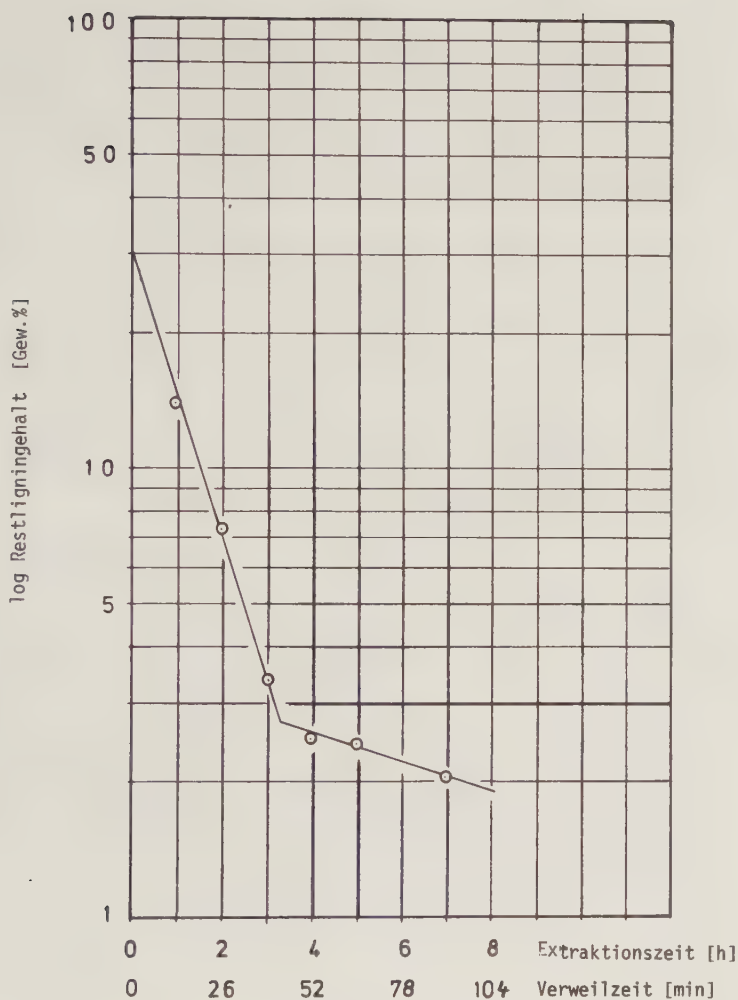


Abb. 61 Logarithmus des Restligningehaltes in Abhängigkeit von Extraktions- und Verweilzeit bei der Extraktion in einer Hochdruckströmungsapparatur ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110 \text{ bar}$, $\phi = 80 \text{ Gew.}\%$, $32 \text{ Gew.}\%$ Wasser in Methylamin).

Betriebsdruck, der zwischen 105 und 110 bar schwankte, war das Extraktionsmittel überkritisch. In der jeweils vorgegebenen Extraktionszeit wurde so viel Extraktionsmittel durch den Reaktor gepumpt, daß ein kumulatives Extraktionsmittelverhältnis von etwa 1:20 erreicht wurde. Mit wachsender Extraktionszeit wurde somit die Strömungsgeschwindigkeit entsprechend vermindert und dadurch die Verweilzeit des Extraktionsmittels im Reaktor vergrößert. Die Extraktionsergebnisse in Abhängigkeit von Extraktionszeit und Verweilzeit des Extraktionsmittels sind in Abb. 60 wiedergegeben.

Es ist ein rascher Abfall des Restligningehaltes zu beobachten. Die Abnahme der Gesamtholzmenge und der Nichtligninanteile verläuft bei längeren Extraktionszeiten in etwa parallel ansteigend. Der Verlauf der Selektivität Q des Aufschlusses ist in Abb. 59 in Abhängigkeit von der Extraktionszeit und der Verweilzeit aufgetragen. Es wird ein maximaler Wert bei ca. 2,2 Stunden von ca. 4,1 erreicht. Der Abfall mit zunehmender Extraktionszeit nach Durchlaufen des Maximums ist relativ steil. Der α -Cellulosegehalt des Extraktionsrückstandes bei den Versuchen im Strömungsrohr bei 3 und 4 Stunden beträgt ca. 84 Gew%.

In Abb. 61 ist der Logarithmus des Restligningehaltes in Abhängigkeit von der Extraktionszeit und der Verweilzeit des Extraktionsmittels aufgetragen. Der extraktive Aufschluß verläuft auch hier wieder formal nach 1. Ordnung. Die Reaktion besteht aus 2 Abschnitten mit unterschiedlicher Steigung. Für die Hauptdelignifizierung ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $0,053 \text{ min}^{-1}$, die vergleichbar mit der beim diskontinuierlichen Versuch ($0,057 \text{ min}^{-1}$) ist. Die Geschwindigkeitskonstante der Restdelignifizierung ist mit $0,0052 \text{ min}^{-1}$ etwa ebenso groß wie beim entsprechenden diskontinuierlichen Versuch ($0,0047 \text{ min}^{-1}$). Der Übergang von der Haupt- zur Restdelignifizierung erfolgt allerdings im Strömungsrohr um ca. 0,7 Stunden später, als beim diskontinuierlichen Betrieb.

14.2.2 Extraktion mit gasförmigem unterkritischen Extraktionsmittel

In einem weiteren Versuch wurden Fichtenholzspäne mit einer Feuchtigkeit von 30 Gew % im Strömungsrohr mit einem unterkritischen gasförmigen Extraktionsmittelgemisch aus 50 Gew % Wasser und 50 Gew % Methylamin extrahiert. Der Extraktionsdruck lag bei 20 bar, die Temperatur betrug 180 °C, die Extraktionszeit 3 Stunden. Innerhalb der Extraktionszeit von 3 Stunden ergab sich ein Restligningehalt von 5,8 Gew % im extrahierten Holz bei einer Gesamtholzabnahme von 50,8 Gew %.

15. Der Einfluß von Zusatzchemikalien auf den Extraktionsprozeß von Fichtenholzspanen

Alle bekannten thermisch-chemischen Holzaufschlüsse verlaufen formal nach einer Reaktion 1.Ordnung. Unter der Voraussetzung, daß beim Aufschluß intermediär freie Radikale gebildet werden, sollte untersucht werden, ob als Inhibitoren bei Radikalmechanismen bekannte Substanzen einen Einfluß auf den extraktiven Holzaufschluß besitzen. Es wurden deswegen verschiedene Inhibitoren dem Extraktionsmittel aus 83 Gew % Methylamin und 17 Gew % Wasser zugesetzt. Die Extraktionsbedingungen waren 180 °C und 110 bar, so daß die Extraktion unter überkritischen Bedingungen verlief. Das eingesetzte Holz hatte eine Feuchte von 44 Gew % und das Verhältnis von wasserfreiem Holz zu Extraktionsmittel betrug 1:20. Die Inhibitorkonzentration betrug 0,1 Gew %, bezogen auf eingesetztes wasserfreies Holz. Die verwendeten Inhibitoren und die Ergebnisse sind in Tab. 9 zusammengestellt. Der Restligningehalt im Extraktionsrückstand bei den Versuchen mit Inhibitoren erhöhte sich im Vergleich zum Versuch ohne Inhibitor bis auf einen Versuch. Die Holzabnahme ist in erster Näherung gleich groß. Der α -Cellulosegehalt ist bei allen Versuchen mit Inhibitor größer als ohne Inhibitor. Der Inhibitor 2-Hydroxibenzophenon liefert hierbei den besten α -Cellulosegehalt mit ca. 94 Gew %, der damit um ca. 10 Gew % höher liegt als beim Versuch ohne Inhibitor.

Weiterhin wurde mit 2 Hydroxibenzophenon als Inhibitor ein Extraktionsversuch in flüssiger Phase bei 25 bar und 180 °C durchgeführt. Als Extraktionsmittel diente eine 40 %ige wäßrige Methylaminlösung. Die restlichen Versuchsparameter blieben unverändert. Der Restligningehalt im extrahierten Holz verbesserte sich von 6,1 Gew % ohne Inhibitor auf 3,6 Gew % mit Inhibitor, wobei die Holzabnahme von 39,1 auf 40,2 Gew % geringfügig anstieg.

Beim α -Cellulosegehalt ist eine Zunahme gegenüber den Versuchen ohne Inhibitor von 77,5 Gew % auf 84,4 Gew % festzustellen.

Anschließend wurde ein Extraktionsversuch mit Hilfe eines unterkritischen gasförmigen Extraktionsmittels bei 180 °C und 38 bar durchgeführt. Das Extraktionsmittel bestand zu 18 Gew % aus Wasser und 82 Gew % aus Methylamin. Die Inhibitorenkonzentration betrug ebenfalls 0,1 Gew %.

Inhibitor	Restlignin- gehalt [Gew%]	Holz- abnahme [Gew%]	α - Cellulose- gehalt [Gew%]
ohne Inhibitor	8,6	42,1	83,9
2 - Hydroxi - 4 - methoxi - benzophenol	12,7	38,7	88,7
2 - Hydroxi benzophenon	7,5	42,0	94,1
Distearylthiodipropionat	11,1	41,1	87,6
2,4 - Dihydroxi benzophenon	9,3	40,3	89,3
1,1 - Diphenylacrylo- nitrilsäureethylester	8,8	39,5	90,4
Brenzkatechin	10,4	37,8	90,1

Temperatur: 180°C

Druck: 110 bar

Extraktionszeit: 3 Stunden

Holzfeuchte: 44 Gew. %

Extraktionsmittel: 17 Gew. % Wasser, 83 Gew. % Methylamin

Verhältnis Holz : Extraktionsmittel = 1 : 20

Inhibitorenkonzentration: 0,1 Gew. % des wasserfreien Holzes

Tab. 9 Einfluß der Anwesenheit von Inhibitoren bei der Extraktion von Fichtenholzspänen
im überkritischen Arbeitsbereich.

Der erzielte Restligningehalt im extrahierten Holz betrug 3,8 Gew % und war etwa um 0,5 Gew % höher als im Vergleichsversuch ohne Inhibitor. Die Abnahme der Gesamtholzmenge mit 51,6 Gew % war gegenüber 49,8 Gew % geringfügig höher. Bei der Alkaliresistenz stieg der Wert von 88 Gew % im extrahierten Holz ohne Inhibitor auf 92 Gew % mit Inhibitor.

16. Charakterisierung des aus Fichtenholz extrahierten Methylaminlignins

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Extraktionsmittel aus Methylamin und Wasser entsteht ein schwefelfreier Ligninextrakt, wie eine Elementaranalyse bestätigt. Die nachgewiesenen Bestandteile waren 61,8 Gew % Kohlenstoff, 6,6 Gew % Wasserstoff, 20,8 Gew % Sauerstoff und 10,8 Gew % Stickstoff. Vergleichsweise wird im Ullmann [35] folgende Zusammensetzung des nativen Fichtenholzlignins angegeben: 65,1 Gew % Kohlenstoff, 5,8 Gew % Wasserstoff und 29,1 Gew % Sauerstoff. Der Stickstoff wird durch das im Extraktionsmittel vorhandene Methylamin im Verlaufe des Aufschlusses eingebunden.

Um einen zu hohen Extraktionsmittelverbrauch bei der Extraktion zu vermeiden, muß das in das Methylaminlignin eingebundene Methylamin bei der Regenerierung des Lösungsmittels wieder ganz oder zumindest teilweise zurückgewonnen werden.

Beim Kochen des Methylaminlignins mit konzentrierter Natronlauge bei 100 °C während 3 Stunden wurde Methylamin freigesetzt und der Stickstoffgehalt im Methylaminlignin sank auf 6,4 Gew % ab. Auch beim Verwenden von wäßrigem Calciumhydroxid bei hoher Temperatur entwich Methylamin, aber nur in sehr viel geringerem Umfang.

Die Löslichkeit des aus dem Fichtenholz extrahierten Methylaminlignins in einer Reihe von Lösemitteln bei Raumtemperatur und Normaldruck wurde untersucht. In Tab. 10 sind die Ergebnisse wiedergegeben.

Lösungsmittel	T _c [°C]	P _c [bar]	δ _c [g/ml]	Sdp. [°C]	Lignin- löse- fähigkeit
Methylenchlorid CH ₂ Cl ₂	237	61	-	40	gut lösl.
Äthylchlorid C ₂ H ₅ Cl	189	55	0,33	12	lösl.
Methylenchlorid CH ₃ Cl	143	66	0,36	- 23	lösl.
1,1 Dichloräthan C ₂ H ₄ Cl ₂	250	50	0,42	57	lösl.
Trichlormethylen C ₂ HCl ₃	298	49	0,51	87	nicht lösl.
Tetrachlorkohlenstoff CCl ₄	283	46	0,56	76	nicht lösl.
Chloroform CHCl ₃	262	54	0,49	61	gut lösl.
Furan C ₄ H ₄ O	214	53	-	31	schw. lösl.
Toluol C ₇ H ₈	320	40	0,29	110	nicht lösl.
Aceton C ₃ H ₆ O	236	47	0,28	56	schw. lösl.
Dimethylsulfoxid (CH ₃) ₂ OS	-	-	-	-	gut lösl.
Dimethylformamid HCON(CH ₃) ₂	-	-	-	-	gut lösl.
Butanol C ₄ H ₉ OH	289	44	0,27	118	schw. lösl.
Natronlauge (konz) NaOH	-	-	-	-	gut lösl.
H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HCl (konz. u. verd.)	-	-	-	-	gut lösl.
Wasser H ₂ O	374	221	0,33	100	lösl.

Tab. 10 Löslichkeit von Methylaminlignin in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°C und Normaldruck.

17. Fehlerbetrachtung

Temperaturmessung

Die bei den Temperaturmessungen verwendeten Ni-Cr-Ni Thermoelemente der Firma Jumo haben nach Angaben des Herstellers eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Die zur Anzeige und zur Registrierung der Thermospannung verwendeten Linien-schreiber der Firma Philips (Typ PM 8100) haben im Bereich der zu messenden Temperaturen von ca. 180°C eine Genauigkeit von $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$.

Druckmessung

Bei der Vermessung der Phasengleichgewichte wurden für die Druckmessung Feinmeßmanometer der Firma Wika der Klasse 0,3 mit einem Endausschlag von 800 bar verwendet. Die Meßgenauigkeit betrug $\pm 0,3$ bar. Für die diskontinuierlichen Extraktionsversuche in dem aufgezeigten Versuchsaufbau in einem Edelstahlzylinder wurde zur Druckmessung ein Manometer der Firma VDO mit der Klasse 0,8 mit einem Endausschlag von 150 bar verwendet. Die Meßgenauigkeit betrug $\pm 0,5$ bar. Für die halbkontinuierlichen Extraktionsversuche in einer Strömungsapparatur wurden Manometer der Firma VDO der Klasse 1,0 mit einem Endausschlag von 150 bar verwendet. Der Meßfehler betrug dabei $\pm 0,7$ bar.

Konzentrationsmessungen

Die bei den binären Phasengleichgewichten durchgeführten Analysen in der Gas- und Flüssigphase sind mit einem absoluten Fehler von ± 1 Gew % behaftet. Bei den Phasengleichgewichten, in denen die Pseudokomponente Methylaminlignin mit zugegen war, haben die Analysen einen absoluten Fehler von $\pm 1,5$ Gew %.

Bei den diskontinuierlichen Extraktionsversuchen wurde die Abnahme der Gesamtholzmenge gravimetrisch bestimmt. Die hieraus sich ergebenden Meßfehler beim Wiegen und Entleeren der einzelnen Gefäße beträgt ± 1 Gew %. Der Restligningehalt im extrahierten Holz konnte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3$ Gew % bestimmt werden und die daraus errechnete Ligninabnahme und Nichtligninabnahme mit einer Genauigkeit von $\pm 1,5$ Gew %. Der α -Cellulosebestimmung haftet ein Fehler von $\pm 0,4$ Gew % an. Der relative Fehler des Restligningehaltes liegt zwischen 4 und 10 Gew %.

Die Fehler der Temperatur- und Druckmessung sind relativ gering im Vergleich zu den bei den Versuchen entstandenen analytischen Fehlern.

18. Diskussion der Meßergebnisse

Die Stoffgruppe der primären und sekundären Alkylamine ist für den extraktiven Aufschluß von Fichtenholz geeignet. Bei Einhaltung eines ausreichenden Wasserdampfpartialdruckes wird die Cellulose auch bei Temperaturen von 180°C nicht angegriffen. Dagegen verläuft bei der Verwendung eines tertiären Alkylamins, wie Trimethylamin, der extraktive Aufschluß vergleichsweise merklich langsamer, außerdem wird die Cellulose stark angegriffen. Es tritt Verkohlung ein. Die günstigsten Ergebnisse hinsichtlich der Extraktionsgeschwindigkeit wurden mit Methylamin bei ausreichendem Wasserdampfpartialdruck erhalten. Die extrahierten Spaltprodukte des Lignins enthalten die Amine offenbar in chemischer Bindung. Die Untersuchungsergebnisse können dahingehend gedeutet werden, daß die bei der Spaltung des Ligninmoleküls entstehenden Radikale durch den am Stickstoff gebundenen Wasserstoff schnell abgesättigt werden, weil der Wasserstoff durch die am Stickstoff gebundenen Alkylgruppen saurer wird.

Die Extraktionsergebnisse mit Ammoniak entsprechen denen mit Trimethylamin. Dagegen wurde beim Extrahieren mit Ammoniak bei 180°C keine Zersetzung der Cellulose beobachtet. Vermutlich beruht das auf der unterschiedlichen Basizität der beiden Verbindungen.

Beim extraktiven Aufschluß mit primären und sekundären Alkylaminen haben auch sterische Effekte einen Einfluß auf die Extraktion. So ist der extraktive Aufschluß des Holzes mit Dimethylamin langsamer als der mit Methylamin. Der Aufschluß mit Äthylamin, das gleichviel C-Atome wie Dimethylamin besitzt, ergibt eine höhere Aufschlußgeschwindigkeit als der mit Dimethylamin. Geht man zu höheren Alkylaminen, wie z.B. Propylamin, so verlangsamt sich der extraktive Aufschluß. Die kleineren Moleküle diffundieren schneller in das Holz hinein als die größeren.

Weitere Einflußfaktoren, die für die Extraktion von Lignin aus Holz eine Rolle spielen, sind die Holzfeuchte und der Gehalt an Wasser im verwendeten Extraktionsmittel, wie dies auch schon Kleinert [36] bei anderen Extraktionsmitteln beobachtete. Bei den drei verschiedenen Holzfeuchten des Ausgangsproduktes von 44, 62 und 80 Gew % wurde eine mit dem Wassergehalt steigende Extraktionsgeschwindigkeit bei 180°C und einem Druck von 110 bar beobachtet. Der optimale Wassergehalt im Extraktionsmittel steigt mit der Holzfeuchte an. Der Wassergehalt im Extraktionsmittel muß

so beschaffen sein, daß während der Extraktion die Holzfeuchte sich nicht ändert, d.h. der Wasserdampfpartialdruck muß dem Gleichgewichtsdruck bei der entsprechenden Holzfeuchte entsprechen. Nachstehend sind die zu den einzelnen Holzfeuchten gehörenden optimalen Wassergehalte im Extraktionsmittel und die dazugehörigen Restligningehalte nach dreistündiger Extraktionszeit wiedergegeben.

Holzfeuchte des Einsatzholzes	optimaler Wassergehalt im Extraktionsmittel	Restligningehalt nach 3 Stunden Extraktionszeit
[Gew %]	[Gew %]	[Gew %]
44	17	8,3
62	20	7,5
80	32	4,4

Mit steigendem Wassergehalt im Extraktionsmittel bzw. steigender Holzfeuchte nimmt auch der Gehalt an Hemicellulosen im Extraktionsrückstand ab. Mit dem Abbau der Hemicellulosen geht ein höherer α -Cellulosegehalt im extrahierten Holz einher.

Beim konventionellen sauren Bisulfitverfahren liegt die Kochtemperatur für Fichtenholz im Bereich zwischen 125 und 150 °C [37]. Bei den alkalischen Aufschlüssen hingegen ist die Temperatur etwas höher und reicht von 160 bis 185 °C. Die beim extraktiven Aufschluß mit einem Methylamin-Wasser-Gemisch durchgeführten Versuche erstreckten sich im Temperaturbereich von 120 bis 185 °C. Für die Extraktion am günstigsten war bei 110 bar eine Temperatur von 180 °C. Unter diesen Bedingungen ist die Extraktionsgeschwindigkeit und die Selektivität hoch. Der günstigste Arbeitsbereich für den Aufschluß mit primären und sekundären Amin-Wasser-Gemischen liegt somit im selben Temperaturbereich wie bei alkalischen Aufschlüssen.

In weiteren Versuchsreihen wurde der Verlauf der Extraktion mit der Zeit untersucht. Es wurde hierbei ein überkritisches Gemisch aus 83 Gew % Methylamin und 17 Gew % Wasser als Extraktionsmittel und ein Ausgangsmaterial mit 44 Gew % Feuchte eingesetzt. Gemessen wurden in weiteren Versuchen die Extraktionsverläufe bei einer Temperatur von 185 und 180 °C bei einem Druck von 110 bar. Der Restligningehalt sinkt bei einer Extraktionstemperatur von 180 °C schneller ab als bei 185 °C. Die Selektivität durchläuft während der Extraktion bei 180 ° ein Maximum von 3,7 bei

ca. 2 Stunden. Die logarithmische Auftragung des Restligningehaltes in Abhängigkeit von der Extraktionszeit ergibt, daß die Delignifizierung aus zwei Abschnitten, die formal nach 1. Ordnung ablaufen, besteht. Die Extraktion verläuft im ersten Abschnitt wesentlich schneller als im Zweiten. Der Übergang vom ersten in den zweiten Abschnitt erfolgt ziemlich abrupt in einem Knickpunkt. Der Restligningehalt ist bei beiden Knickpunkten mit ca. 9 Gew % in etwa gleich.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten der beiden Temperaturen wurde mit Hilfe der Arrheniusschen Gleichung für die Aktivierungsenergie des ersten Abschnittes, der Hauptdelignifizierung, ein Wert von ca. $130 \cdot 10^3$ [J mol⁻¹] ermittelt. Für den zweiten Abschnitt, der Restdelignifizierung, wurde ein Wert von $123 \cdot 10^3$ [J mol⁻¹] erhalten. Beide Werte stimmen mit den Angaben von Kleinert [36] gut überein. Bei der Delignifizierung mit einem Äthanol-Wasser-Gemisch wurde ein Wert von $118 \cdot 10^3$ [J mol⁻¹] für den zweiten langsameren Teilschritt ermittelt. Auch beim alkalischen Kraftaufschluß verläuft die Delignifizierung in zwei Abschnitten, die beide formal erster Ordnung sind [38]. Beim Kraftaufschluß beträgt die mittlere Aktivierungsenergie für beide Extraktionsabschnitte $134 \cdot 10^3$ [J mol⁻¹].

Wegen der relativ guten Übereinstimmung der Aktivierungsenergien bei den verschiedenen Aufschlußverfahren erscheint es sinnvoll, den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt im thermischen Aufbrechen des Ligninmoleküls zu suchen.

In der Abb. 62 ist der Logarithmus des Restligningehaltes beim extraktiven Aufschluß bei 180 °C und 110 bar für ein Ausgangsprodukt mit 44 Gew % Feuchte und für ein Ausgangsprodukt mit 80 Gew % Feuchte aufgetragen. Der Wassergehalt des Extraktionsmittels entsprach in den beiden Fällen dem optimalen Wert von 17 Gew % bei 44 Gew % feuchtem Holz und von 32 Gew % bei 80 Gew % feuchtem Holz.

Der erste Abschnitt der Extraktion ist in beiden Fällen identisch. Die Lage des Knickpunktes ist jedoch verschieden. Beim Holz mit niedrigerer Feuchte tritt der Übergang von der Haupt- zur Restdelignifizierung nach 1,6 Stunden, bei dem Holz mit 80 Gew % Feuchte nach 2,8 Stunden ein. Die Restdelignifizierung verläuft beim trockeneren Holz

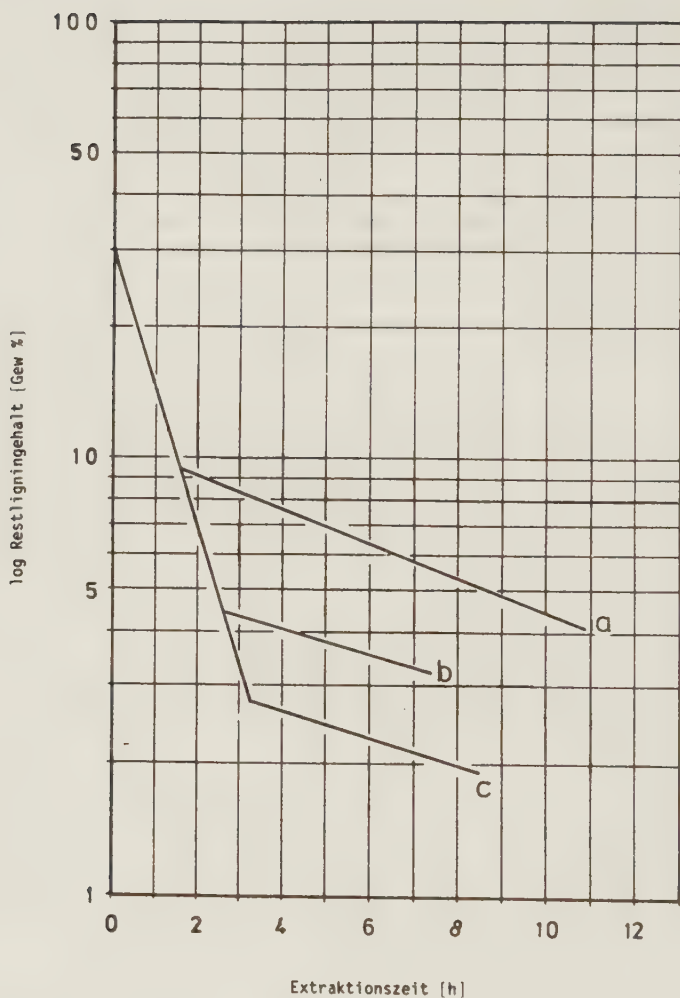


Abb. 62 Logarithmus des Restligningehaltes in Abhängigkeit von der Extraktionszeit.

a disk. $T = 180^{\circ}\text{C}$, $p = 110 \text{ bar}$, $\phi = 44 \text{ Gew\%}$, 17 Gew% Wasser in Methylam.
 b disk. " " " " " , 32 Gew% Wasser in Methylam.
 c halbk. " " " " " , "

etwas schneller als beim feuchten Holz. Da die schnellere Aufschlußreaktion länger wirksam ist, ist das Gesamtergebnis nach 7 Stunden mit einem Restligningehalt von ca. 3,3 Gew % beim feuchteren Holz niedriger als beim Holz mit 44 Gew % Feuchte mit einem Restligningehalt von ca. 5,7 Gew %.

Ferner wurden die Extraktionsversuche mit 80 % feuchtem Holz und einem Wassergehalt im Extraktionsmittel von 32 Gew % in einer halbkontinuierlichen Versuchsanordnung untersucht. Das Extraktionsmittel strömte hierbei durch die Schüttung der Holzspäne. Sowohl beim halbkontinuierlichen als auch beim diskontinuierlichen Versuch wurde für den ersten Extraktionsabschnitt die gleiche Geschwindigkeitskonstante gemessen. Der Übergang von der Haupt- zur Restdelignifizierung beim halbkontinuierlichen Versuch erfolgte in diesem Fall erst nach 3,2 Stunden Extraktionszeit bei einem Restligningehalt von ca. 2,8 Gew %. Je später der Übergang von der raschen zur langsameren Reaktion stattfindet, desto besser ist das Gesamtergebnis, bezogen auf den Restligningehalt. Der Abtransport der Spaltprodukte des Lignins durch das strömende Extraktionsmittel scheint die Aufrechterhaltung der schnellen Aufschlußreaktion zu begünstigen.

Prozesse, die bei hohem Druck durchgeführt werden, wie es im Fall der überkritischen Extraktion mit ca. 100 bar der Fall ist, haben i.a. nur Aussicht auf Wirtschaftlichkeit, wenn sie kontinuierlich geführt werden können. Ist bei so hohen Drucken ein Feststoff in den Prozeß kontinuierlich einzuschleusen, so ergeben sich große technische Probleme, die apparativ gegenwärtig noch nicht befriedigend gelöst sind. Aus diesem Grund wurde versucht, den Druckbereich der Extraktion zu senken. Dazu wurden Versuche bei 180 °C und einer Zusammensetzung des Extraktionsmittels von 18 Gew % Wasser und 82 Gew % Methylamin durchgeführt. Als Ausgangsmaterial dienten Fichtenholzspäne mit 30 Gew % Feuchte. Der Druck wurde dabei soweit vermindert, daß das Extraktionsmittelgemisch gasförmig war. Ein Blick auf das Phasengleichgewicht des Systems Methylamin-Wasser zeigte, daß das bei einem Druck von weniger als 58 bar unter den gegebenen Bedingungen der Fall ist. Die Extraktion mit dem gasförmigen Extraktionsmittel brachte gute Ergebnisse, weil nur der schnelle Aufschluß, die Hauptdelignifizierung, unter diesen Bedingungen in Erscheinung tritt. Der Druck bei der Extraktion wurde systematisch herabgesetzt, bis bei Unterschreiten eines Druckes von 25 bar erste Anzeichen von Verkohlung der Cellulose auftraten. Wurde der

Wassergehalt im Extraktionsmittel auf 50 Gew % erhöht, so konnte der Extraktionsdruck auf 20 bar herabgesetzt werden, ohne daß eine Verkohlung der Cellulose auftrat. Daraus kann geschlossen werden, daß ein bestimmter Wasserdampfpartialdruck erforderlich ist, um bei der Extraktion mit gasförmigen Gemischen aus Methylamin und Wasser eine Zersetzung der Cellulose zu vermeiden. Für die Extraktion mit gasförmigen Gemischen ergibt sich damit ein schraffierter Bereich in Abb. 51 im Anschluß an die Phasengrenzkurve an den Gasast der Phasengrenzkurve als Arbeitsbereich des binären Systems Methylamin-Wasser. In diesem Bereich ist eine schnelle Extraktion bei mittleren Drucken ohne Belastung der Cellulose möglich. Die Spaltprodukte des Lignins sind sehr wasserdampfflüchtig.

Die gleichen Untersuchungen wurden für eine Temperatur von 170 °C durchgeführt. Es konnte wieder ein Arbeitsbereich, in dem keine Verkohlung auftritt, festgelegt werden. Die minimalen Drücke liegen ca. 4 bar unter denen bei 180 °C.

Bei der Auftragung des Logarithmus des Restligningehaltes als Funktion der Zeit ergibt sich, daß kein Knickpunkt vorhanden ist und die schnelle Aufschlußreaktion bis zu niedrigen Restligningehalten abläuft.

Die Geschwindigkeitskonstante für die Extraktion mit gasförmigen Extraktionsmittelmischungen wurden zu $0,068 \text{ min}^{-1}$ bei 180 °C und zu $0,011 \text{ min}^{-1}$ bei 170 °C ermittelt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich eine Aktivierungsenergie nach Arrhenius von ca. $304 \cdot 10^3 \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$. Der Wert ist ca. zweieinhalb mal so groß wie der entsprechende Wert bei der überkritischen Extraktion. Anscheinend sind bei dem extraktiven Aufschluß mit gasförmigem Extraktionsmittel andere Teilschritte des Aufschlusses geschwindigkeitsbestimmend als bei der überkritischen Extraktion mit dichten Gasen.

In der US-Patentschrift 2,218 478 [26] von 1940 wird die Extraktion von lignocellulosischen Materialien mit flüssigen Gemischen aus Aminen und Wasser beschrieben.

Deshalb wurde zum Vergleich noch die Extraktion mit einer Lösung von 40 Gew % Methylamin in Wasser bei einer Temperatur von 180 °C und einem Druck von 25 bar durchgeführt. Es lag unter diesen Bedingungen im Extraktionsautoclav eine flüssige und eine gasförmige Phase vor. Die Versuche bestätigten die in der Patentschrift beschriebene gute Aufschlußwirkung von flüssigen Amin-Wasser-Gemischen

auf Holz. Wird der Logarithmus des Restligningehaltes als Funktion der Zeit aufgetragen, so wird nach Verlauf von ca. 1,8 Stunden ein Knickpunkt gefunden, wie bei der überkritischen Extraktion. Bei der Extraktion in der flüssigen Phase wird nach 3 Stunden Extraktionszeit ein Restligningehalt von 6,1 Gew % erhalten. Beim extraktiven Aufschluß mit gasförmigen Extraktionsmittel beträgt der entsprechende Restligningehalt 2,3 Gew %. Der schnell verlaufende erste Abschnitt der Extraktion in der flüssigen Phase hat in etwa die gleiche Geschwindigkeitskonstante wie die Extraktion mit gasförmigem Extraktionsmittel. Die besseren Ergebnisse der Extraktion mit gasförmigem Extraktionsmittel beruhen demnach darauf, daß kein Übergang in den langsameren Extraktionsabschnitt auftritt.

Im überkritischen, im flüssigen und im unterkritisch gasförmigen Arbeitsgebiet kann durch Zugabe von Inhibitoren die α -Celluloseausbeute gesteigert werden. Diese Steigerung beträgt bei Verwendung von 2-Hydroxibenzophenon als Inhibitor ca. 4 % im unterkritisch gasförmigen Bereich, ca. 7 % im flüssigen Bereich und ca. 10 % im überkritischen Bereich.

19. Literaturverzeichnis

- [1] Roffael, E.,
BMFT-Forschungsbericht T 78-49, 18
- [2] Sjöström, E.,
"Wood Chemistry, Fundamentals and Applications",
Academic Press, New York, 1981, 68
- [3] Anonym
Stiftelsen Skogindustriernas Vatten-Och.
Luftvårdsförsökning (SSVL) The Enviromental
Care Projekt; Half Year Report (1972)
- [4] Shak, I.S., Stephenson, W.D.,
TAPPI 51 No.9, (1968), 87-94
- [5] Calimli, A., Olcay, A.,
Holzforschung 32 (1978), 7-10
- [6] Howard, J., McDonald, C.,
Vortrag beim "Second World Congress of Chemical
Engineering",
4.-9. Oktober 1981 in Montreal (Canada)
- [7] Boocock, D.G.B., Mackay, D.,
The Canadian Journal of Chemical Engineering,
Vol. 57, Februar 1979, 98-101
- [8] Findley, M.E., Flanigan, V.J.,
Vortrag beim "Second World Congress of Chemical
Engineering" in Montreal (Canada)
4.-9. Oktober 1981
- [9] Roy, C., Chornet, E.,
Vortrag beim "Second World Congress of Chemical
Engineering" in Montreal (Canada)
4.-9. Oktober 1981
- [10] Köll, P., Brönstrup, B., Metzger, J.,
Holzforschung, 33 (1979), 112-116
- [11] Kleinert, T.,
Tappi, Vol. 57, No. 8, August 1974, 99-102

- [12] Kleinert, T.,
Das Papier, 21. Jahrg. Heft 10A, 1987, 653-658,
- [13] April, G.C.,
Tappi, May 1979 Vol. 62, No. 5, 83-85
- [14] Rechy, M.,
Dissertation, Hamburg 1973
- [15] Krieger, J.,
Chemical and Engineering News, 31. Mai 1982, 38
- [16] Stumpf, W.,
"Monographien" zu Angewandte Chemie und Chemie-
Ingenieur-Technik NR. 68,
Verlag Chemie, Weinheim 1956
- [17] Lundquist, K., Lundgren R.,
Acta Chem. Scand. 26 (1972) No. 5, 2005-2023,
- [18] Calimli, Y., Olcay, A.,
Separation Science and Technology, 17 (1)
1982, 183-197
- [19] Jayme, G., Rosenstock, K.H.,
Wochenblatt für Papierfabrikation NR 23/24,
86. Jahrgang, Dezember 1958, 1009-1018
- [20] Kavanagh, K.R.,
Canadian Journal of Chemistry, 33 (1955) 24-30
- [21] Wise, L.E., Peterson F.C., Harlow, W.M.,
Ind. Eng.Chem.Anal.Ed. 11,18 (1939), 18-19
- [22] Reid, J.D., Dryden, E.C., Aronovsky, S.I.,
Paper Trade J., No. 7, 27 (1941), 113
- [23] Fisher, E., Bower, R.S.,
J. Am. Chem. Soc. 63, 1881 (1941), 1881-1883
- [24] Peterson, F.C., Wise, L.E.,
US-Patent, Patent NR. 2 218479, 15.Oktober 1940
- [25] Fengel, D., Grosser, D.,
Holz-Werkst. 33, (1975), 32

- [26] Ullmann,
"Enzyklopädie der technischen Chemie",
Verlag Chemie Band 11, 1976, 4.Auflage, 773
- [27] Sjöström, E.,
"Wood Chemistry, Fundamentals and Applications",
Academic Press, New York, 1981, 78
- [28] Freudenberg, K., Neish A.C.,
"Constitution and Biosyntheses of Lignin",
Springer Verlag, Berlin 1968, 87
- [29] Browning, B.L.,
"Methods of Wood Chemistry",
Interscience Publishers, New York, London,
Sydney 1967, Vol. II, 785-787
- [30] Freudenberg, K., Ploetz, T.,
Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft
73, 1940, 754-756
- [31] Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und-
Ingenieure, Merkblatt IV/39/67
- [32] Brunner, G., Peter, S.,
Zum Stand der Extraktion mit komprimierten
Gasen, Chem. Ing. Tech. 53 (1981) NR.7, 529-542
- [33] Brunner, G., Peter, S.,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, (1979), 1137-1142
- [34] Schneider, G.,
Angew. Chem. 90 (1978) 762-774
- [35] Firmenschrift
Linde, Gaskatalog für Forschung, Entwicklung und
Meßtechnik
- [36] Kleinert, T.,
Tappi, Vol. 58, No. 8, August 1975, 170-17
- [37] Ullmann,
"Enzyklopädie der technischen Chemie",
Verlag Chemie, Band 18, 4. Auflage, 1976, 758
- [38] Kleinert, T.,
Tappi, Vol. 43, No. 2, Feb. 1966, 53

L E B E N S L A U F

Name:	Reiner Beer	
Akad. Grad:	Diplom - Ingenieur	
Geburtsdatum:	18.2.1954	
Geburtsort:	Nürnberg	
Familienstand:	Ledig	
Schulbildung:	Eintritt in die Volksschule in Nürnberg	1960
	Übertritt in das Hans - Sachs - Gymnasium	1964
	Erlangung des Abiturs	1974
Wehrdienstzeit:	Grundwehrdienst von Juli 1974 bis September	1975
Studienzeit:	Beginn des Studiums des Chemieingenieurwesens an der Friedrich - Alexander - Universität in Erlangen	Nov. 1975
	Ablegen des Vordiploms nach 4 Semestern	Dez. 1977
	Abschluß des Studiums des Chemieingenieurwesens Ab- schlußrichtung Verfahrenstechnik nach 9 Semestern	Apr. 1980
Derzeitig ausgeübter Beruf:	Seit 1980 als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen tätig und dort mit der Anfertigung meiner Dissertation beschäftigt.	

